TIEFTEMPERATUR-SPEKTROSKOPISCHE STUDIEN AN DERIVATEN DES CYCLOBUTADIENS UND TETRAHEDRANS SOWIE DEREN AZA-ANALOGA

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ULRICH SCHÄFER

aus Gelsenkirchen-Buer

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546006_0046

TIEFTEMPERATUR-SPEKTROSKOPISCHE STUDIEN AN DERIVATEN DES CYCLOBUTADIENS UND TETRAHEDRANS SOWIE DEREN AZA-ANALOGA

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ULRICH SCHÄFER

aus Gelsenkirchen-Buer

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität zu Marburg an der Lahn als

Dissertation angenommen am: 22. Juni 1978

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1978

Berichterstatter: Professor Dr. Günther Maier

Mitberichterstatter: Professor Dr. Hartwig Perst

Meinen Eltern und meiner Frau

in Dankbarkeit gewidmet

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1975 bis Februar 1978 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Günther Maier, danke ich aufrichtig für die Stellung des Themas und die stets gewährte Unterstützung durch zahlreiche Hinweise und Diskussionen.

Den Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen des Fachbereichs Chemie, insbesondere den Herren G. Bösherz, L. Köhler und W. Sauer, danke ich sehr für ihre Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes bin ich für die ideelle und materielle Förderung in den Jahren 1971 bis 1976 zu tiefem Dank verpflichtet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
A	EINLEITUNG	1
1	Theoretische Voraussagen	1
2	Problemstellung	6
B	ALLGEMEINER TEIL	12
1	Azet (Azacyclobutadien)	12
1.1	Photoreaktionen von 1,3-Oxazin-6-on-Derivaten	16
1.1.1	Darstellung der Oxazinone	16
1.1.2	Belichtung der Oxazinone	17
1.1.2.1	Unsubstituiertes Oxazinon	17
1.1.2.2	Trimethyloxazinon	22
1.1.2.3	2,4-Dimethyloxazinon	31
1.1.2.4	4,5-Dimethyloxazinon	33
1.1.2.5	2-tert-Butyl-4-methyloxazinon	36
1.1.3	Diskussion der Ergebnisse	41
1.2	Photoreaktionen von 1,2,4-Triazinen	44
1.2.1	Unsubstituiertes 1,2,4-Triazin	45
1.2.2	Trimethyl-1,2,4-triazin	46
1.2.3	5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin	48
1.2.4	Diskussion der Ergebnisse	50
1.3	Photoreaktionen von Tri-tert-butyl-cyclopropenylazid	51
1.4	Photoreaktionen von Trimethyl-1,2,3-triazin	52
1.5	Zusammenfassung und Diskussion	53

		Seite
2	Cyclobutadien und Tetrahedran	56
2.1	Photoreaktionen von 2,3,4-Tri-tert-butylcyclopentadienon ("richtiges Dienon")	58
2.1.1	Bildung von 1,2,3-Tri-tert-butylbicyclo[2.1.0]pent-2-en-5-on	59
2.1.2	Bildung eines Assoziates aus Tri-tert-butylcyclobutadien und Kohlenmonoxid	67
2.1.3	Bildung des "falschen Dienons" 2,3,5-Tri-tert-butylcyclopentadienon	71
2.1.4	Photolyse von 1,2,5-Tri-tert-butyltricyclo[2.1.0.$0^{2,5}$]pentan-3-on	73
2.1.5	Diskussion der Ergebnisse	77
2.2	Photoreaktionen von Tri-tert-butylcyclobutadien	82
2.2.1	Belichtung von Tri-tert-butylcyclobutadien in einer Argon-Matrix	84
2.2.2	Belichtung des Tri-tert-butylcyclobutadiens in organischen Lösungsmitteln	85
2.2.3	Diskussion der Ergebnisse	89
2.3	Photoreaktionen von Tetra-tert-butylcyclopentadienon	90
2.3.1	Belichtung in einer Argon-Matrix	91
2.3.2	Belichtung der isolierten Photoprodukte in Argon-Matrizes	100
2.3.2.1	Tetra-tert-butyltricyclo[2.1.0.$0^{2,5}$]-pentan-3-on	100

		Seite
2.3.2.2	Tetra-tert-butylcyclopropenylketen	100
2.3.2.3	Tetra-tert-butyltetrahedran	102
2.3.2.4	Tetra-tert-butylcyclobutadien	103
2.3.3	Diskussion der Ergebnisse	106
2.4	Zusammenfassung und Diskussion	111
C	ZUSAMMENFASSUNG	115
D	EXPERIMENTELLER TEIL	118
1	Versuche zur Darstellung von Azet	126
1.1	Oxazinone 16	126
1.1.1	Darstellung der Oxazinone	126
1.1.1.1	3-(N-Formyl)-aminoacrylsäureethylester 31a	126
1.1.1.2	2-Methyl-3-(N-acetyl)-aminocrotonsäureethylester 31b	127
1.1.1.3	2-Methyl-3-(N-formyl)-aminocrotonsäureethylester 31e	128
1.1.1.4	Pyrolyse der 3-(N-Acyl)-aminoacrylsäureester 31 zu den Oxazinonen 16	130
1.1.2	Belichtung der Oxazinone 16	134
1.1.2.1	Belichtung des unsubstituierten Oxazinons 16a	134
1.1.2.2	Belichtung von Trimethyloxazinon 16b	136
1.1.2.3	Belichtung von 2,4-Dimethyloxazinon 16d	141
1.1.2.4	Belichtung von 4,5-Dimethyloxazinon 16e	142
1.1.2.5	Belichtung von 2-tert-Butyl-4-methyloxazinon 16h	145

		Seite
1.2	Belichtung von 1,2,4-Triazinen 20	149
1.2.1	Unsubstituiertes Triazin 20a	149
1.2.2	Trimethyl-1,2,4-triazin 20b	150
1.2.3	5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin 20e	151
1.3	Belichtung von Tri-tert-butylcyclopropenylazid 24c	152
1.4	Belichtung von Trimethyl-1,2,3-triazin 23b	154
2	Versuche zur Darstellung von Cyclobutadien und Tetrahedran	155
2.1	Belichtung des "richtigen Dienons" 2,3,4-Tri-tert-butylcyclopentadienon 5d-R	155
2.1.1	Bildung des 1,2,3-Tri-tert-butylbicyclo[2.1.0]pent-2-en-5-ons 52d-R	155
2.1.2	Belichtung des "richtigen Dienons" 5d-R in einer Ar-Matrix	160
2.1.3	Bildung des "falschen Dienons" 5d-F	160
2.1.4	Belichtung des tricyclischen Ketons 53d-R in einer Ar-Matrix	161
2.2	Belichtung von Tri-tert-butylcyclobutadien 3d	163
2.2.1	Bestrahlung von 3d in einer Ar-Matrix	163
2.2.2	Belichtung von Tri-tert-butylcyclobutadien in organischen Lösungsmitteln	167
2.3	Belichtung von Tetra-tert-butylcyclopentadienon 5c	168
2.3.1	Bestrahlung von 5c in einer Ar-Matrix	168

		Seite
2.3.2	Belichtung der isolierten Photoprodukte in einer Ar-Matrix	173
2.3.2.1	Tetra-tert-butyltricyclo[2.1.0.$0^{2,5}$]-pentan-3-on 53c	173
2.3.2.2	Belichtung von Tetra-tert-butylcyclopropenylketen 59	175
2.3.2.3	Belichtung von Tetra-tert-butyltetrahedran 7c	176
2.3.2.4	Belichtung von Tetra-tert-butylcyclobutadien 3c	177
E	SPEKTREN	179
F	LITERATURVERZEICHNIS	186

Vorbemerkung:

In dieser Arbeit werden Literaturhinweise durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern gekennzeichnet.

Die Numerierung der chemischen Verbindungen erfolgt durch einfach unterstrichene Zahlen. Werden von einer Grundstruktur mehrere unterschiedlich substituierte Vertreter diskutiert, so wird folgendes Verfahren angewendet:

1. Ohne Rücksicht auf die Substitution kennzeichnet die bloße Zahl das Grundgerüst
2. Durch einen nachstehenden Buchstaben wird das Substitutionsmuster wie folgt angegeben:
   a = unsubstituiert
   b = permethyliert
   c = per-tert-butyliert
   Andere Substitutionsmuster werden durch weitere Buchstaben gekennzeichnet.

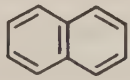
Die tert-Butylgruppe [$(CH_3)_3C$-] wird in den Formeldarstellungen im allgemeinen durch das Zeichen $\rightarrow$ symbolisiert. Diese Schreibweise verdeutlicht nicht den tatsächlichen Raumbedarf des Substituenten.

A EINLEITUNG

1 Theoretische Voraussagen

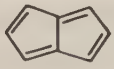
Die seltsame Alternanz der Eigenschaften monocyclisch konjugierter Polyene läßt sich besser verstehen, wenn wir dem Vorschlag von HÜCKEL[1] folgen und die Polyene in zwei

1



2

3



4

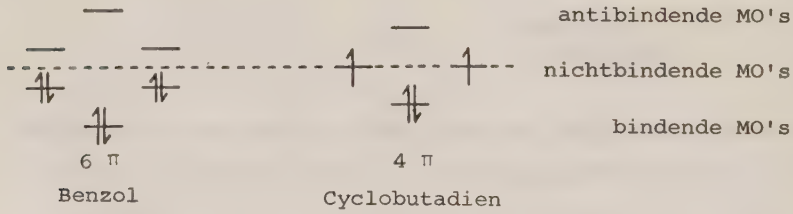
(4n + 2)-Systeme
aromatisch

(4n)-Systeme
antiaromatisch

Klassen einteilen. Die seit langem bekannten Verbindungen mit (4n+2)-π-Elektronen sind in ihren Eigenschaften dem Benzol (n=1) ähnlich und werden aromatisch genannt. Sie heben sich von anderen, z.B. offenkettigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch das Bestreben ab, ihr Doppelbindungssystem zu erhalten und gehen daher leichter Substitutions- als Additionsreaktionen ein. Im Gegensatz dazu weist die Reihe mit 4n-π-Elektronen eine völlig andere Reaktivität auf. Der Grundkörper der Antiaromaten, das Cyclobutadien (n=1), konnte erst in jüngster Zeit nur bei tiefsten Temperaturen in einer Matrix spektroskopisch nachgewiesen werden[2]. Bei Raumtemperatur lassen sich nur Additionsprodukte isolieren. Lediglich die durch besondere Substituenten stabilisierten Cyclobutadiene sind einer direkten Untersuchung unter "Normalbedingungen" zugänglich[3]. Auch bicyclische Systeme wie Naphthalin 2

und Pentalen 4 besitzen die ihrer Gruppe entsprechende Reaktivität.

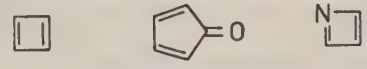
Eine anschauliche Erklärung für dieses Verhalten läßt sich aus den Molekül-Orbital-Schemata für Benzol 1 und Cyclobutadien 3 ableiten. Die sechs π-MO's des Benzols liegen energetisch so günstig, daß die cyclische Konjugation aller π-Elektronen zu einer besonderen Stabilisierung des Moleküls führt. Nach DEWAR[4] ergibt sich eine Energieabsenkung (Resonanzenergie) gegenüber dem offenkettigen



Polyen von 20 kcal/mol. Beim Cyclobutadien dagegen führt die cyclische Konjugation der vier π-Elektronen zu der Besetzung energetisch ungünstiger Orbitale. Die Folge davon ist die Destabilisierung (negative Resonanzenergie) gegenüber dem offenkettigen Polyen um -18 kcal/mol. Diese theoretisch ermittelten Werte sind beim Benzol auch quantitativ (z.B. durch Verbrennungswärme) abgesichert, während die Daten des Cyclobutadiens bisher nur qualitativ, doch nicht minder eindrucksvoll, die außerordentliche Reaktivität des doppelt ungesättigten Vierrings belegen[2]. Die Chemie anderer Antiaromaten, wie z.B. die des Pentalens 4 und Cyclopentadienons 5 zeigt, daß es sich bei der Reaktivität des Cyclobutadiens nicht alleine um ein Resultat der

Ringspannung handeln kann, sondern die elektronische Struktur eine entscheidende Rolle spielt.

Der Ersatz einer CH-Einheit im Cyclobutadien durch ein Stickstoff-Atom sollte zu einer gewissen Stabilisierung des Systems führen[5,6]. Die Resonanzenergie des Azets 6 beträgt nach DEWAR[6] aber immer noch -15.5 kcal/mol, ein Wert, der wiederum eine große Reaktivität erwarten läßt. Erst das Cyclopentadienon 5 besitzt mit einer Resonanzenergie von -5.3 kcal/mol einen deutlich niedrigeren Energieinhalt[6].



3 5 6

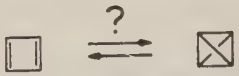
-18.0 -5.3 -15.5 kcal/mol

Resonanzenergien antiaromatischer Systeme nach DEWAR

Erfahrungen mit den carbocyclischen Systemen[2] zeigen, daß Antiaromaten trotz der Destabilisierung sowohl durch ihre spektroskopischen Daten als auch unter geeigneten Bedingungen durch eine Reihe von chemischen Reaktionen charakterisiert werden können. Der vergleichbare Energieinhalt des Aza-Analogen läßt erwarten, daß entsprechende Untersuchungen auch mit dem Heterocyclus gemacht werden können.

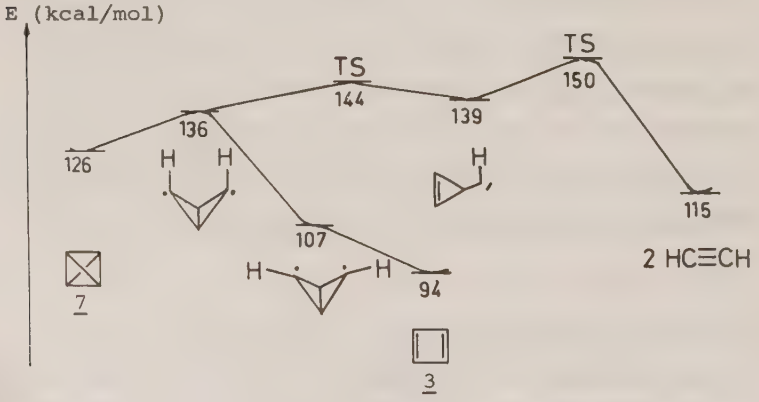
Neuere theoretische Arbeiten[7-11] zum Cyclobutadienproblem befassen sich hauptsächlich mit dem Zusammenhang zwischen Geometrie des Vierrings und der Grundzustandsmultiplizität. Daneben ist auch die Frage nach der Beziehung des Cyclobutadiens zum Tetrahedran 7 sowie

dessen Reaktionen Gegenstand der Diskussion[12-17].



3 7

Die Voraussagen der Theoretiker sind für den Experimentator jedoch nicht gerade ermutigend, Tetrahedran zu synthetisieren: Während für das Cyclobutadien eine Bildungsenthalphie von 94 kcal/mol berechnet wird, liegt der Energieinhalt des Tetrahedrans mit 126-137 kcal/mol[15-16] noch um ein Drittel über dem des Cyclobutadiens. Die ungeheure Spannungsenergie von rund 20 kcal/mol pro C-C-Gerüstbindung[13] läßt erwarten, daß der Tricyclus spontan zerfällt. Allerdings ist die Spaltung in zwei Moleküle Acetylen nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie thermisch genauso verboten wie die Isomerisierung zum Cyclobutadien.



Energieprofil der Tetrahedran-Isomerisierung (MINDO/3)[16

Diese Beschränkung gilt nur für die konzertierte Umwandlung. Der oben dargestellte Weg über die Bicyclobutandiyl-Diradikale bedarf nach KOLLMAR[16] einer Aktivierungsenergie von etwa 10 kcal/mol. Andere Autoren[13,14] geben 18 kcal/mol an, doch ist die Chance, Tetrahedran bei Raumtemperatur zu isolieren, auch dann noch immer denkbar gering.

Über heterocyclische Tetrahedrane vom Typ 8 sind bisher keine Rechnungen publiziert worden. Es scheint jedoch

X: N,P

8

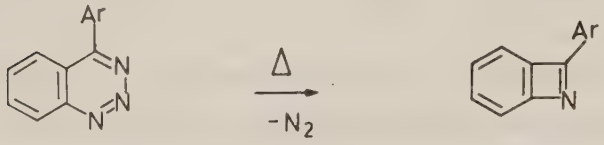
P_4

plausibel, daß die Einführung eines Stickstoffatoms eine Verminderung der Spannungsenergie mit sich bringen sollte. Atome mit freien Elektronenpaaren weisen in ihren Verbindungen kleinere Valenzwinkel auf als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe[18]. Diese qualitative Abschätzung findet eine experimentelle Bestätigung in der Stabilität des tetraedrischen Phosphormoleküls P_4. Die Beteiligung von d-Orbitalen an dieser Struktur ist nach einer ab initio-Studie[19] nicht entscheidend.

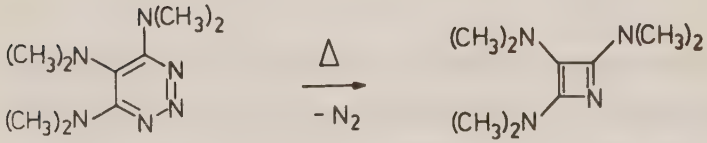
Wenn man sich durch die Rechnungen zum Tetrahedran nicht abschrecken läßt, dennoch einen Syntheseversuch zu wagen, hat das heterocyclische System wiederum die größere Chance, wenigstens bei tiefen Temperaturen beobachtbar zu sein.

2 Problemstellung

Bisherige Untersuchungen über das Azet zeigen, daß stabilisierte Azacyclobutadiene thermisch erzeugt werden können. Aus den 1,2,3-Triazin-Derivaten 9 und 11 läßt sich pyrolytisch molekularer Stickstoff abspalten und das Azet an



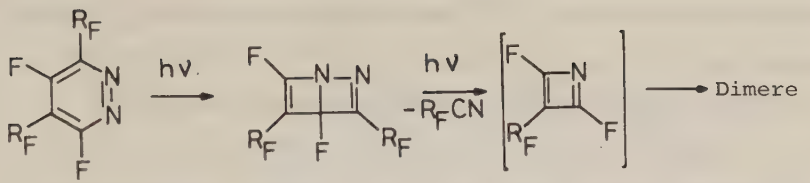
9 10 [20]



11 12 [21]

einem Kühlfinger als rote Substanz niederschlagen. Massenspektrometrische Untersuchungen an dem isomeren 1,2,4-Triazin zeigen, daß auch aus dieser Vorstufe Azacyclobutadien gebildet werden kann[22]. Es ist jedoch anzumerken, daß die bisherigen Informationen[20,21] über die Reaktionsweise der Azete eine Chemie erwarten lassen, die vielfältiger als die der reinen Carbocyclen ist.

Lediglich das auf photochemischem Weg aus dem Pyridazin 13 über den Bicyclus 14 erzeugte Azacyclobutadien 15

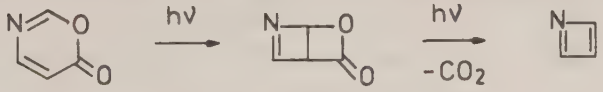


13 14 15

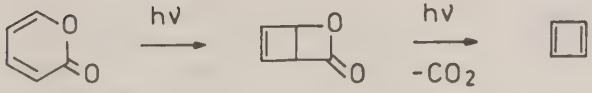
bildet mehrere zur carbocyclischen Reihe analoge Dimere[23]. Welche Rolle die die Wasserstoffatome ersetzenden Fluoratome bei der Stabilisierung des Azet 15 spielen, ist bis jetzt noch nicht geklärt.

Hinweise auf den unsubstituierten Grundkörper 6 oder wenigstens alkylsubstituierte Vertreter des Azacyclobutadiens fehlen in der Literatur bisher völlig. Aussagen über das ungestörte antiaromatische Heterosystem sind daher noch nicht möglich.

Einen Zugang zu alkylsubstituierten Azacyclobutadienen eröffnen die leicht erhältlichen Oxazinone 16[24]. Vorläufige Untersuchungen über das photochemische Verhalten der

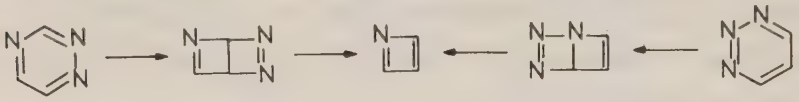


16 17 6



18 19 3

Heterocyclen vom Typ 16[25] hatten die Analogie zur Photochemie des α-Pyrons 18 aufgezeigt[26-28]. Es bestand die Hoffnung, daß aus dem bei langwelliger Bestrahlung gebildeten Bicyclus 17 auch tatsächlich das Azet 6 in Freiheit gesetzt werden kann. Eine noch bessere Abgangsgruppe als Kohlendioxid ist molekularer Stickstoff. Wenn es gelänge, aus den Triazinen 20 und 23 die bicyclischen Isomere zu erzeugen, sollte die Fragmentierung zum Azet spon-



20 21 6 22 23

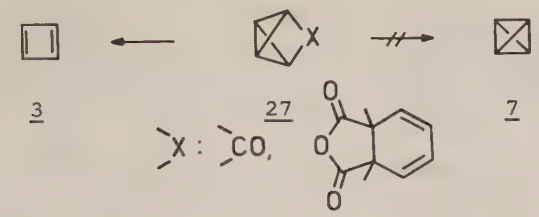
tan erfolgen[29]. Das leicht zugängliche Cyclopropenylazid 24 bietet sogar die Möglichkeit, über das Nitren 25 zum Azatetrahedran 26 zu gelangen.

24 25 6 26

Ein Teilaspekt der vorliegenden Arbeit bestand in der Untersuchung des photochemischen Verhaltens der vorgestellten Vorstufen, um bei tiefen Temperaturen spektroskopische Daten elektronisch unverfälschter Azacyclobutadiene zu erhalten. Außerdem sollte versucht werden, Informationen über das Azatetrahedran zu erhalten.

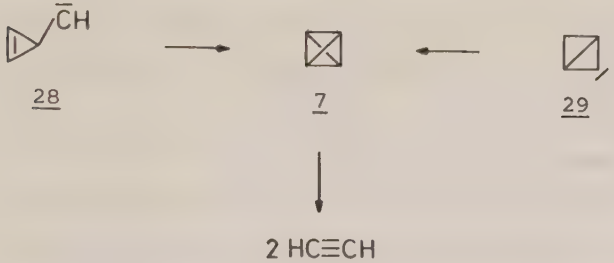
Die zahlreichen, erfolglosen Versuche, Tetrahedran zu synthetisieren, sind nicht gerade ein Ansporn, dieses attraktive Problem experimentell anzugehen[30-33]. MAIER und Mitarbeiter[34] beschreiben überbrückte Bicyclobutan-

Derivate 27 als ungeeignete Vorstufen auf dem Weg zum



3 27 7

Tetrahedran. Ihre experimentellen Ergebnisse werden durch eine extended-Hückel-Studie[17] rationalisiert. Zwar konnte durch Markierungsexperimente wahrscheinlich gemacht werden,

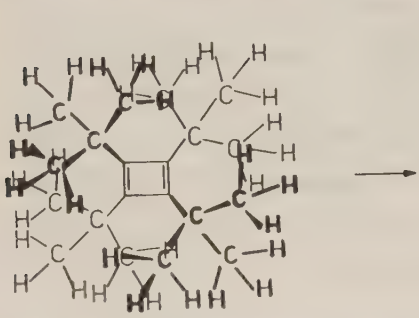


28 7 29

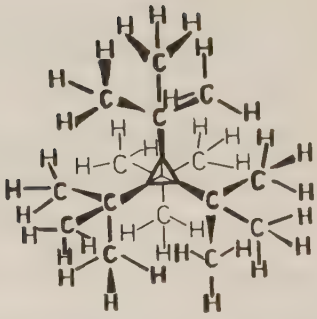
daß der Zerfall der Carbene 28[32] und 29[30] in Acetylen über das Tetrahedran 7 erfolgt, doch sind die Reaktionsbedingungen nicht geeignet, wenigstens spektroskopische Daten des Tetrahedrans zu erhalten.

Ein bisher kaum untersuchter Weg zum Tetrahedran führt über das Cyclobutadien. Ausgehend von dem genügend stabilen Tri-tert-butylcyclobutadien 3d[35,36] sollte es möglich sein, Bedingungen für eine photochemisch erlaubte Isomerisierung zum Tetrahedran zu finden. Ein noch besserer Kandidat könnte das noch unbekannte Tetra-tert-butylcyclo-

butadien 3c sein.



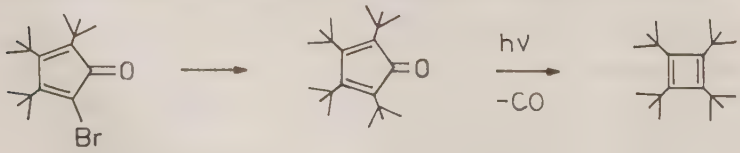
3c



7c

Das hochsubstituierte Derivat 3c sollte bei Raumtemperatur keinerlei Tendenz mehr zeigen zu dimerisieren[37]. Modelle machen deutlich, daß die Anordnung der vier sperrigen Substituenten an den Ecken eines Tetraeders viel günstiger ist als die ebene Lage beim Cyclobutadien. Man erwartet deshalb bei der Isomerisierung dieses Cyclobutadiens zum Tetrahedran eine starke Erniedrigung der sterischen Hinderung zwischen den Substituenten, so daß die Erhöhung der Ringspannung bei der Tetraeder-Ausbildung durch die Verminderung der Van-der-Waals-Abstoßung kompensiert wird.

Das durch die Arbeiten von MAIER und PFRIEM[38] durch Substitution des Bromatoms in 30 zugänglich gewordene Tetra-tert-butylcyclopentadienon 5c ist nach den Kenntnissen über tert-butylsubstituierte Cyclopentadienone[39] eine ideale



30 5c 3c

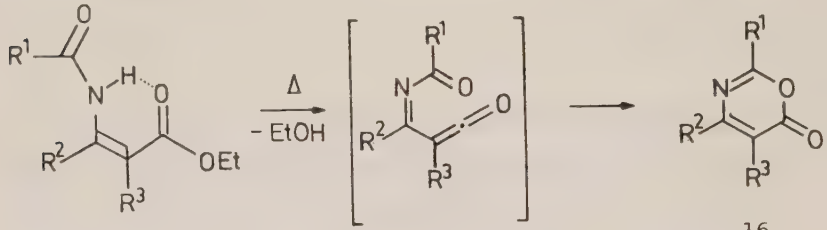
Vorstufe für die photochemische Bildung von 3c.

Der zweite Aspekt dieser Arbeit lag demnach in dem Versuch, Tetrahedrane auf photochemischem Wege aus kinetisch stabilisierten Cyclobutadienen zu erzeugen.

B ALLGEMEINER TEIL

1 Azet (Azacyclobutadien)

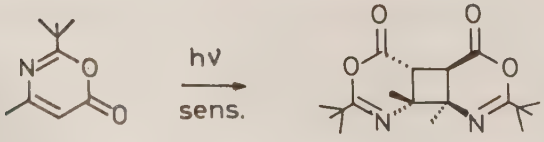
Versucht man, die erfolgreichen Synthesewege für das Cyclobutadien auf das Stickstoff-Analogon zu übertragen, so liegt eine wesentliche Beschränkung in der Tatsache, daß entsprechende Vorstufen nicht oder nur schwer zugänglich sind. Eine Reihe von vielversprechenden Oxazinonen



31 32 16

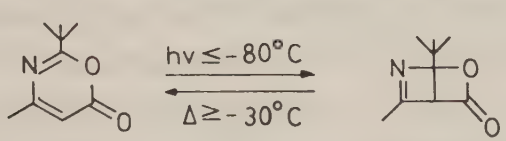
16	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R^1	H	CH_3	t-Bu	CH_3	H	CF_3	i-Pr	t-Bu	i-Bu
R^2	H	CH_3	t-Bu	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
R^3	H	CH_3	t-Bu	H	CH_3	H	H	H	H

16f-i werden nach STEGLICH[24] durch Thermolyse der β-Amidocrotonsäureester 31 gebildet. Bei Raumtemperatur erweist sich 16 bei direkter Bestrahlung in Benzol als photostabil; erst die Belichtung in Gegenwart eines Sensi-



16h 33

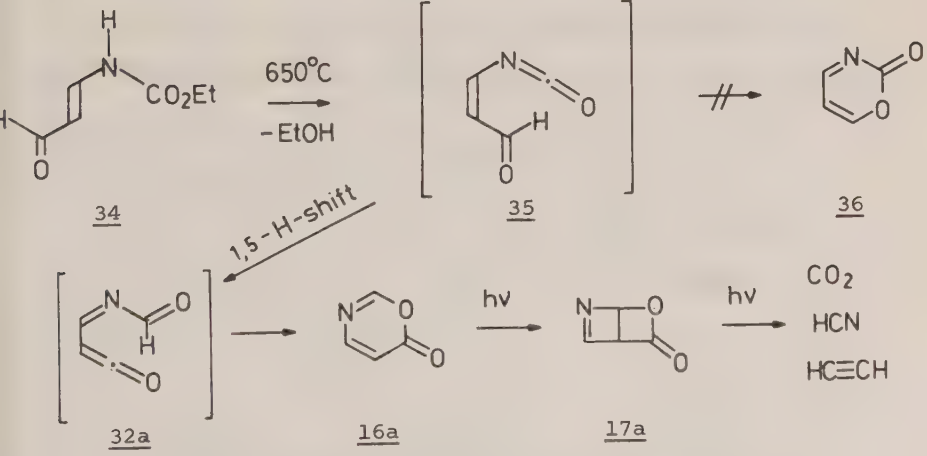
bilisators führt zur Bildung des Dimeren 33[40]. Bestrahlt man dagegen den Monocyclus bei Temperaturen unter -80°C in Ether, so deuten die spektroskopischen Befunde auf die Bildung des thermolabilen Bicyclus 17 hin. Längere Bestrahlung führt schließlich zu Kohlendioxideliminierung,



16h 17h

die gleichzeitig gebildeten anderen Fragmente konnten bisher noch nicht vollständig aufgeklärt werden[25].

Ein ähnliches Ergebnis berichteten kürzlich KRANTZ und HOPPE über die Belichtung des unsubstituierten 1,3-Oxazinons 16a, das überraschenderweise bei der Pyrolyse von



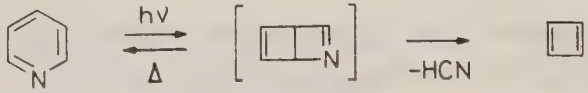
34 35 36

32a 16a 17a

trans-3-Ethoxy-carbonylaminoprop-2-enal 34 anstelle des erwarteten 1,5-Oxazin-6-ons 36 entsteht[41]. Auch hier

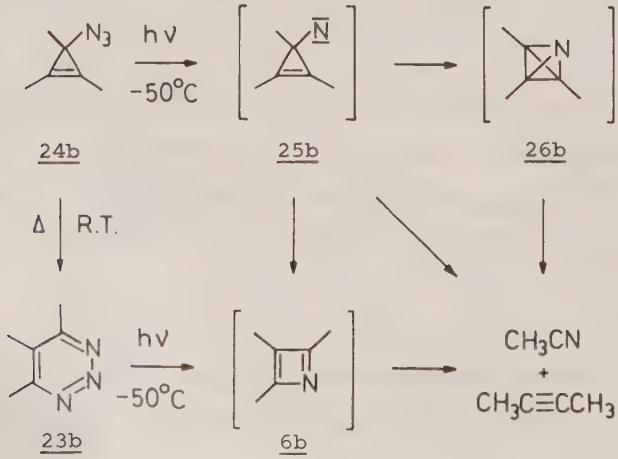
wird die Bildung des Bicyclus 17a beobachtet, der bei weiterer Bestrahlung direkt oder über das Azet in die Fragmente Kohlendioxid, Blausäure und Azetylen zerfällt.

Auch andere 6-gliedrige Heterocyclen liefern bei photochemischer Anregung polycyclische Isomere[42]. Aus Pyridin entsteht mit 254 nm-Licht bei -15°C das Dewar-Pyridin 38 ($t_{1/2}$ = 35 min bei 0°C)[43]. Nach CHAPMAN et al.[26] soll aus Pyridin in einer Ar-Matrix sogar das Cyclobutadien 3 erzeugt werden können.



37 38 3

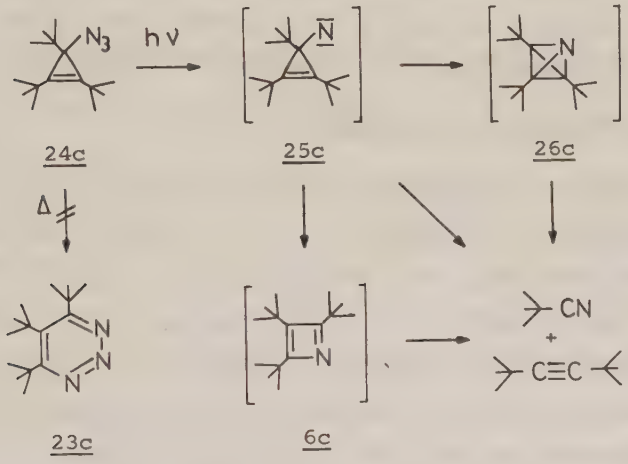
Neben den 1,2,4-Triazinen sind insbesondere 1,2,3-Triazinderivate vielversprechende Photovorstufen für das Azacyclobutadien. Zwar erhielten CLOSS und Mitarbeiter[44] bei der Photolyse des 4,5,6-Trimethyl-1,2,3-triazins 23b bei -50°C wie auch aus dem isomeren Cyclopropenylazid 24b



24b 25b 26b

23b 6b

nahezu quantitativ Acetonitril und Butin-2. Einen Hinweis auf Trimethylcyclopropenylnitren 25b, Trimethylazet 6b oder gar Trimethylazatetrahedran 26b konnten die Autoren unter diesen Bedingungen nicht erhalten. Ein direkter Nachweis dieser reaktiven Zwischenstufen hat bei -50°C auch nicht sehr viel Aussicht auf Erfolg. Völlig analog verläuft die Photolyse des Tri-tert-butylcyclo-

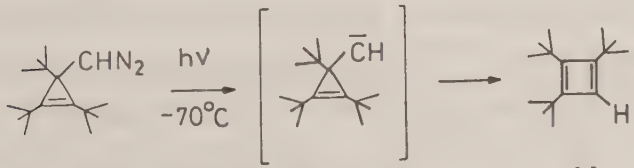


24c 25c 26c

23c 6c

propenylazids 24c[45], das sich jedoch thermisch nicht zum Triazin 23c umlagern läßt[46].

Im Gegensatz dazu erhält man über das isoelektronische Tri-tert-butylcyclopropenylcarben 40 leicht das entsprechende Cyclobutadien 3d[36].



39 40 3d

Auf Grund dieser bekannten Ergebnisse haben wir es für aussichtsreich gehalten, bei sehr tiefen Temperaturen in Matrizes einige Reaktionen, die zum Azet führen können, genauer zu untersuchen. Bei sorgfältiger Auswahl der Belichtungsbedingungen besteht durchaus eine Chance, Azacyclobutadien und auch das Azatetrahedran als Zwischenprodukt spektroskopisch nachzuweisen.

1.1 Photoreaktionen von 1,3-Oxazin-6-on-Derivaten

1.1.1 Darstellung der Oxazinone

Die Bedingungen von STEGLICH eignen sich nur zur Darstellung derjenigen Oxazinone, die sich direkt von Acrylsäureestern ($R^2 = CH_3$, $R^3 = H$ in 31) ableiten lassen[24]. Schon bei dem Versuch, das Trimethyl-Derivat 16b zu synthetisieren, haben die Autoren nur nicht weiter charakterisierte Polymere erhalten. Durch geringfügige Abänderung der Pyrolysebedingungen kann man eine Reihe weiterer, bisher unbekannter Oxazinone darstellen. Auch das unsubstituierte Derivat wird so auf präparativ und mechanistisch einfache Weise zugänglich. Von den substituierten N-Acyl-β-aminoacrylsäureestern ist lediglich das Derivat 31d in der Literatur beschrieben[47]. Die permethylierte Verbindung 31b ist leicht auf analoge Weise aus α-Methyl-β-aminocrotonsäureethylester durch Acylierung mit Acetylchlorid erhältlich[47,48]. Aus demselben Ausgangsmaterial kann durch Formylierung mit Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid[49] auch 31e gewonnen werden. Die Darstellung des unsubstituierten Vertreters 31a gelingt überraschender-

weise in einem Schritt aus Propiolsäureethylester durch Addition von Na-Formamid in Formamid als Lösungsmittel. Ähnliche Additionen an Propiolsäureester sind bereits bekannt[50,51]. Die Ausbeute der Reaktion ist sehr von den äußeren Bedingungen abhängig, gelingt doch die Reaktion nur, wenn das Natrium-Salz des Formamids[52] isoliert und anschließend in Formamid gelöst wird. Die Reaktion einer frisch bereiteten Lösung von Natrium in Formamid mit Propiolsäureester führt nur zu leicht flüchtigen Produkten, die nicht weiter aufgeklärt wurden.

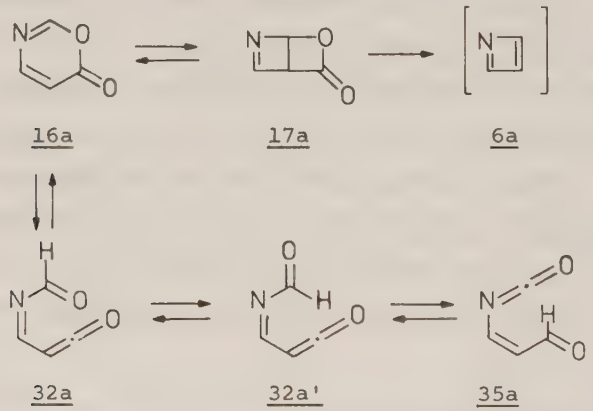
Ein Syntheseversuch der Verbindung 16c mit drei tert-Butyl-Substituenten hat nach dem angegebenen Muster wenig Aussicht auf Erfolg. Untersuchungen über die Konformation von Dipivaloamid[53] haben gezeigt, daß in fester wie in flüssiger Phase die beiden raumerfüllenden Gruppen soweit wie möglich voneinander entfernt sind, das Molekül also nur trans-konfiguriert vorliegt. Es ist daher zweifelhaft, ob 31c bzw. 32c überhaupt den Ring zum Oxazinon schließen kann. Die Synthese durch Substitution an einem niedriger substituierten Oxazinon haben wir nicht unternommen.

1.1.2 Belichtung der Oxazinone

1.1.2.1 Unsubstituiertes Oxazinon

Die Photoisomerisierung des Oxazinons 16a läßt sich am bequemsten in einer Ar-Matrix mit Hilfe der IR-Spektroskopie verfolgen. Besonders aussagekräftig sind die Veränderungen im Bereich der Doppelbindungsschwingungen. Die

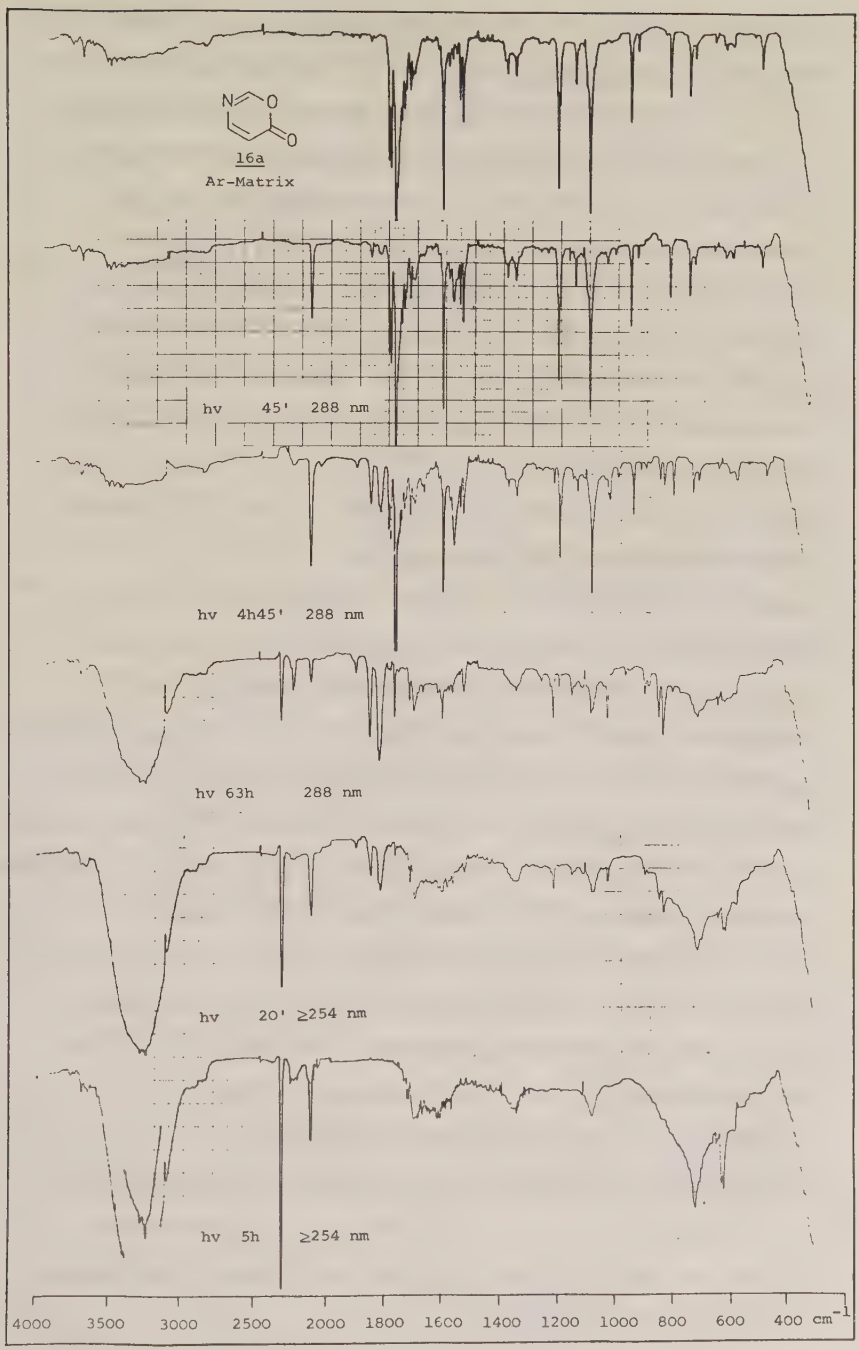
unbelichtete Ausgangsverbindung 16a zeigt bei 10 K in Ar eine stark strukturierte, sehr intensive Bande mit Zentrum bei 1789 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). Den Ringdoppelbindungen sind die Banden bei 1624 und 1566/1556 cm^{-1} zuzuordnen. Bestrahlung mit monochromatischem Licht (288 nm) liefert eine neue Bande bei 2141 cm^{-1} und eine weitere, weniger intensive bei 1585 cm^{-1}. Die geringfügigen Veränderungen im Fingerprintbereich des Spektrums sind für eine Strukturzuordnung nicht auswertbar. Der ähnliche Verlauf der Photolyse des α-Pyrons 18[26,27] deutet ebenso wie die Bandenlage auf eine Ringöffnung des Lactons zum Aldoketen 32a hin. Die noch schwachen Banden bei 1873 cm^{-1} und 1844/1839 cm^{-1} ordnen wir dem isomeren β-Lacton 17a zu. Nach ca.



16a 17a 6a

32a 32a' 35a

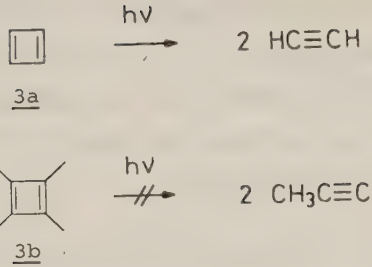
40 h Belichtungsdauer erreichen die β-Lacton-Banden maximale Intensität, die Signale des Ketens 32a und die der Ausgangsverbindung sind sehr schwach geworden. Es fällt jedoch auf, daß die Bande bei 1624 cm^{-1} des 6-Ring-Lactons noch unverhältnismäßig intensiv ist. Wir nehmen daher an, daß auch das 4-Ring-Lacton an dieser Stelle eine Absorption


16a
Ar-Matrix
hv 45' 288 nm
hv 4h45' 288 nm
hv 63h 288 nm
hv 20' ≥254 nm
hv 5h ≥254 nm
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm-1

aufweist. Zusätzlich enthält das Spektrum ein Signal bei 2245 cm^{-1}, eine Lage, die für Isocyanate charakteristisch ist[54]. Eine sigmatrope [1.5]-Wasserstoff-Verschiebung von dem Aldoketen 32a zum Isocyanat 35a ist stereochemisch günstiger, wenn zuvor eine dem Rotamer 32a' ähnliche Konformation gebildet wird. Die für die Matrix-Spektren erstaunlich breiten Banden im Bereich der Isocyanat- und Keten-Bande unterstützen die Formulierung mehrerer Rotationsisomeren. Unter günstigen Aufnahmebedingungen können die verschiedenen Banden der α-Pyron-Photoketene aufgelöst werden[55,56]. Mit ^{13}C-markiertem α-Pyron läßt sich auch in dieser Reihe die [1.5]-Wasserstoff-Verschiebung als degenerierte Isomerisierung der Aldoketene nachweisen[57]. Nach 60-stündiger Belichtung des Photolysats von 16a ist offenbar das Photogleichgewicht aller bisher betrachteten Komponenten erreicht. Zusätzlich findet jetzt merkliche CO_2-Eliminierung (Bande bei 2340 cm^{-1}) statt. Auch die schrittweise Verfolgung der Photolyse über weitere 60 Stunden läßt keine Banden finden, die einem intermediär auftretenden Azet 6 zugeordnet werden könnten. Lediglich die schwache und breite Bande bei 755-735 cm^{-1} deutet auf die Spaltprodukte Acetylen und Blausäure hin. Kurzwelligere Bestrahlung mit Hg-ND-Lampen verschiebt das Photogleichgewicht vom Isocyanat 35 ganz zu den Ketenen 32. Auch bei andauernder Photolyse mit kurzwelligem Licht bleibt eine Bande bei 2135 cm^{-1}. Da jetzt aber alle Banden im C-C-Gerüstschwingungsbereich verschwunden sind, muß diese Bande von Kohlenmonoxid herrühren; solche CO-Eliminierungen aus Ketenen sind schon oft beobachtet worden[58].

Die Photolyse des Oxazinons 16a verläuft auch bei langwelligerer Bestrahlung (313 nm, monochromatisch) gleich. Wird dagegen mit dem kurzwelligen Licht der Hg-ND-Lampen belichtet, so erhält man kein Isocyanat 35, insgesamt verläuft aber die Photolyse schneller.

Versuche in glasig erstarrten organischen Lösungsmitteln [THF/Ether/Dioxolan = 1:1:1 (TED 111)] spiegeln das gleiche photochemische Verhalten des Oxazinons wider. Bei -185°C erhalten wir nach 90 min (Hg-Höchstdruckbrenner, $\lambda \geq 280$ nm) zwei scharfe, intensive Banden bei 2135 und 1825 cm^{-1}. Erwärmen auf -175°C läßt das Signal bei 2135 cm^{-1} sofort verschwinden. Wir nehmen daher als gesichert an, daß diese auch in der Argon-Matrix beobachtete Bande dem Aldoketen 32 zugeordnet werden muß. Weitere Bestrahlung zeigt schließlich CO_2-Eliminierung aus dem Bicyclus an. Wegen der vielen Lösungsmittelbanden ist die Suche nach Signalen des Azacyclobutadiens von vornherein aussichtslos. Da es aber auch nicht gelungen ist, in der Argon-Matrix selektiv nur das bicyclische Lacton 17a als Photovorstufe für das Azacyclobutadien zu erzeugen, ist es uns nicht möglich, in dem Gemisch der verschiedenen Spezies ein offenbar photolabiles Azacyclobutadien nachzuweisen. Erfolgversprechender erscheint die Synthese des permethylierten Derivats 6b, da aus der carbocyclischen Reihe bekannt ist, daß Tetramethylcyclobutadien 3b im Gegensatz zum unsubstituierten Grundkörper photostabil ist[59].



1.1.2.2 Trimethyloxazinon

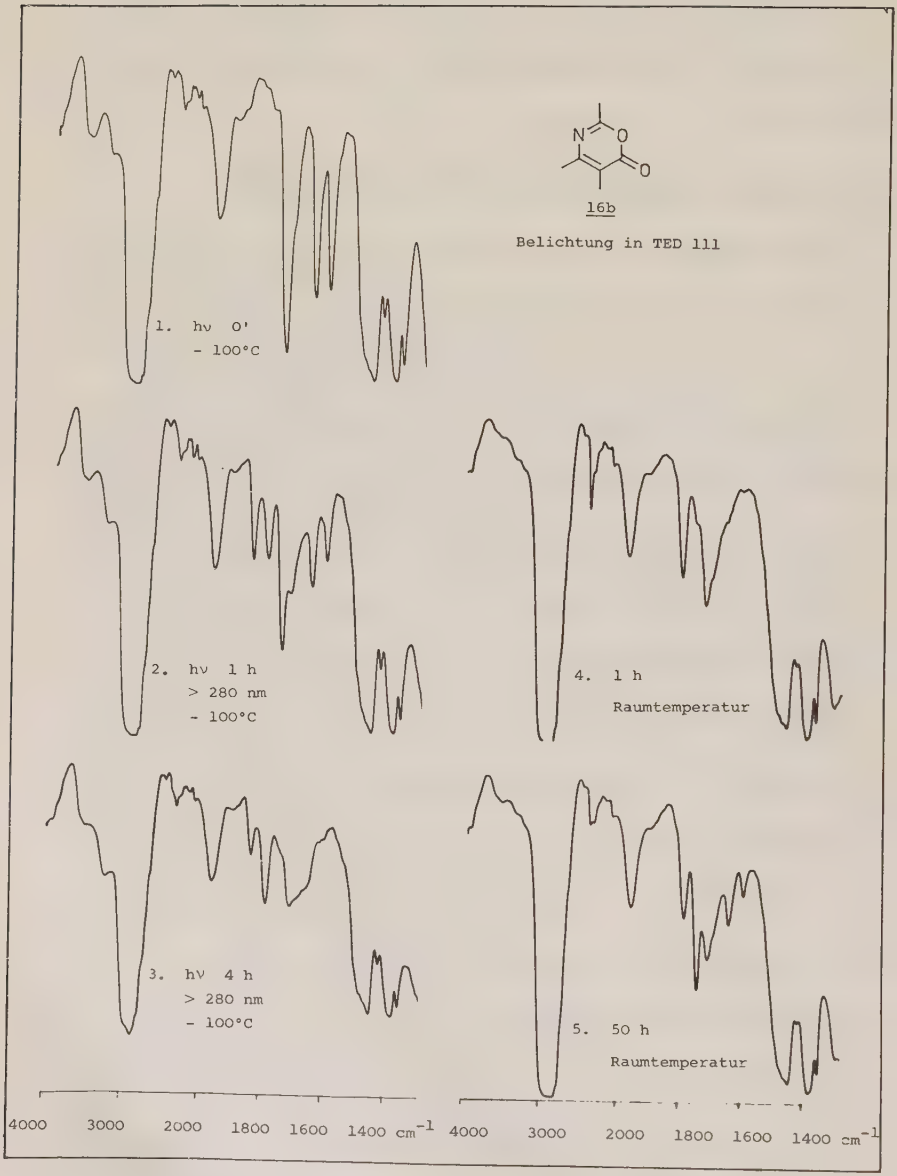
Belichtung in einer Argon-Matrix

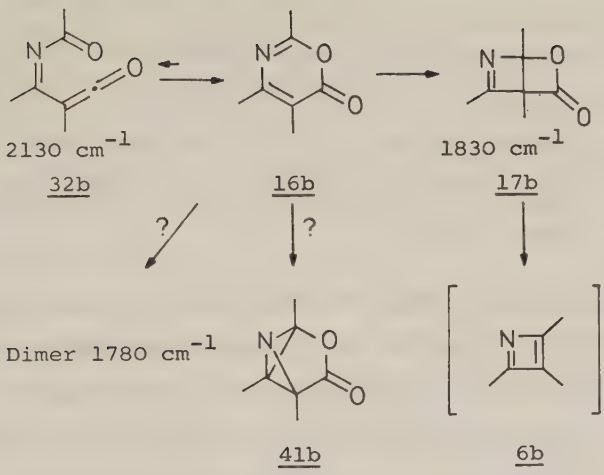
Aus den oben erwähnten Gründen haben wir zunächst in Ar isoliertes Trimethyloxazinon 16b untersucht. Das Spektrum der unbelichteten Substanz zeigt die drei typischen Doppelbindungsbanden bei 1759 ($\nu_{C=O}$), 1648 und 1599 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$ und $\nu_{C=C}$). Die Photoisomerisierung mit Hg-Hoch- und Niederdrucklampen erfolgt selbst bei Verwendung von Kantenfiltern nur sehr langsam. Während sich das unsubstituierte Oxazinon unter vergleichbaren Belichtungsbedingungen innerhalb von 4 h vollständig spalten läßt, ist die Carbonylbande des Trimethyloxazinons 16b nach 15 h erst etwa zur Hälfte verschwunden. Kleine Banden bei 1833 und 2130 cm^{-1} deuten auf die Bildung von Bicyclus und Keten hin, die Bande bei 2340 cm^{-1} stammt von abgespaltenem CO_2. Damit erweist sich zumindest prinzipiell auch das Trimethyloxazinon als potentielle Photovorstufe für das Azacyclobutadien. Erstaunlich ist die geringe Quantenausbeute bei der Photoreaktion, liegt doch das Absorptionsverhalten des Trimethylderivats mit einem Maximum bei 274 nm (Pentan, ϵ = 8800) im für diese Substanzklasse üblichen Bereich. REISENAUER[60] be-

schreibt für das Tetramethyl-α-pyron eine ähnliche Reaktionsträgheit. Um einen Hinweis auf die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens zu bekommen, haben wir das Lacton 16b auch bei höheren Temperaturen in organischen Lösungen bestrahlt.

Belichtung von 16b in organischen Lösungsmitteln

In einer glasig erstarrten Lösung (-185°C) von Trimethyloxazinon in TED lll zeigt sich nach 4 h Belichtungsdauer noch kein nennenswerter Umsatz. Erhöht man jedoch die Temperatur auf -lOO°C, so beobachtet man bei fortdauernder Belichtung die Abnahme aller drei Doppelbindungsbanden zugunsten zweier neuer Signale bei 1830 und 1780 cm^{-1}. Nach 90 min Bestrahlungszeit (Hg-Höchstdrucklampe, $\lambda \geq 280$ nm) ist die Ausgangsverbindung nahezu verschwunden. Nach insgesamt 4 h ist die Intensität des Signals bei 1830 cm^{-1} wieder stark vermindert, während das andere unverändert bleibt. Aufwärmen auf Raumtemperatur zeigt mit dem vollständigen Verschwinden der Bande bei 1830 cm^{-1} die Thermolabilität der zugehörigen Spezies an. Im IR-Spektrum ist jetzt neben den wieder aufgetretenen Banden der Ausgangsverbindung 16b noch das unverändert intensive Signal bei 1780 cm^{-1} sichtbar. Die Bandenlage ist charakteristisch für 5-Ring-Lactone und gibt somit einen Hinweis auf das tricyclische Isomer 41b. Die Bildung eines Dimeren des Ausgangsoxazinons ist mit den spektroskopischen Daten jedoch auch vereinbar, geben doch STEGLICH und BUSCHMANN[40] für das Dimere 33 des tert-Butyl-methyloxazinons 16h eine Carbonylfrequenz von 1790 cm^{-1} an. Nur eine präparative Belichtung könnte hier eine Klärung bringen.

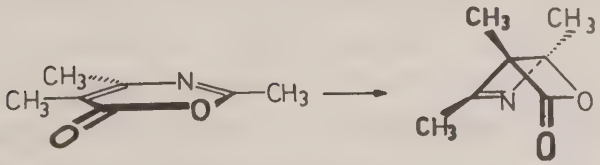

16b
Belichtung in TED 111
1. hν 0'
- 100°C
2. hν 1 h
> 280 nm
- 100°C
3. hν 4 h
> 280 nm
- 100°C
4. 1 h
Raumtemperatur
5. 50 h
Raumtemperatur
4000 3000 2000 1800 1600 1400 cm-1
4000 3000 2000 1800 1600 1400 cm-1



32b 16b 17b

41b 6b

Die Temperaturabhängigkeit des photochemischen Verhaltens von Trimethyloxazinon kann mehrere Ursachen haben. Es ist nicht auszuschließen, daß der permethylierte Heterocyclus bei tiefen Temperaturen viel stärker fluoresziert als die anderen Vertreter dieses Systems und dadurch die Quantenausbeute erniedrigt wird. Es könnte aber auch sein, daß für die Photoisomerisierung ein schwingungsangeregter Zustand verantwortlich ist, der jedoch in der Matrix nicht erreicht wird. Die für uns wahrscheinlichste Erklärung ist



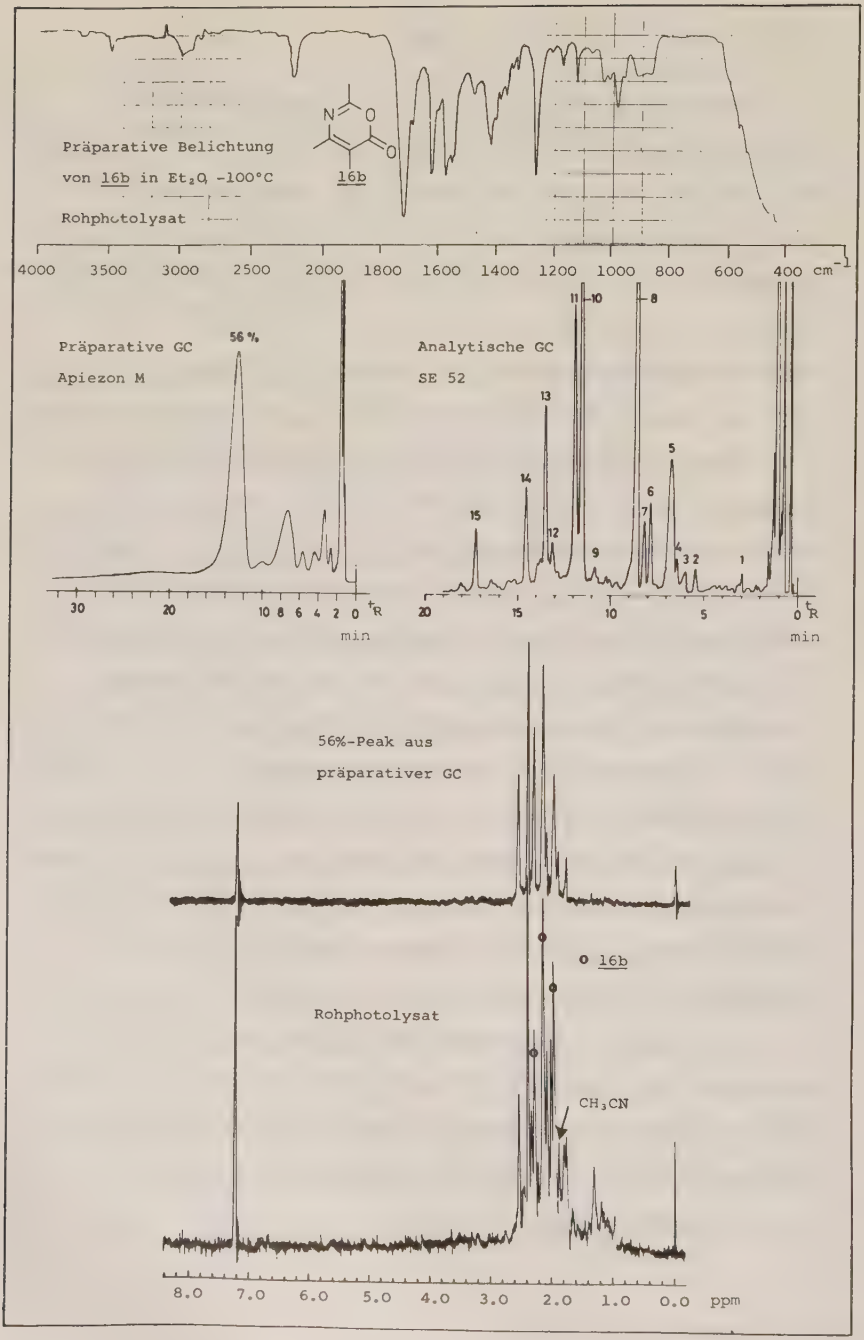
16b 17b

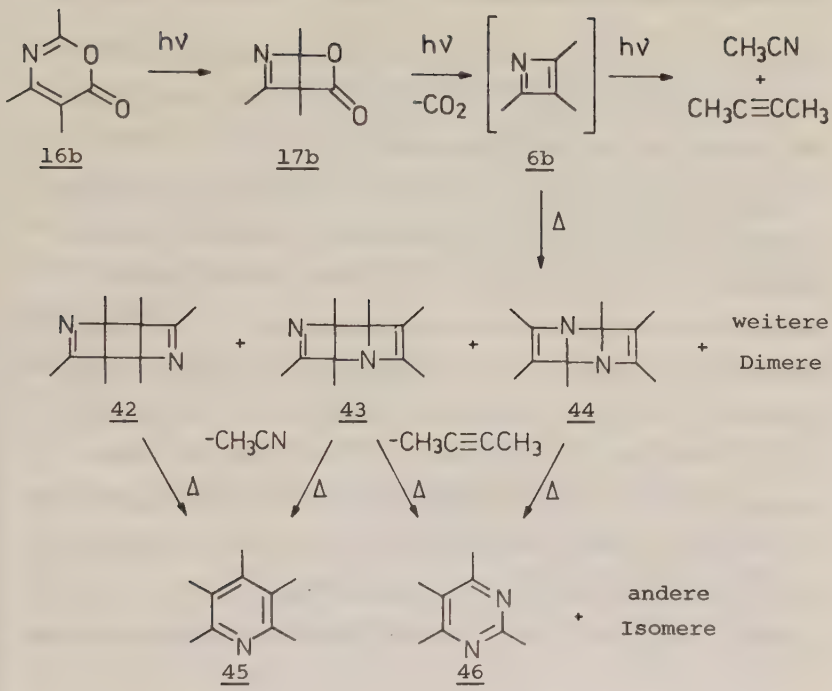
die Abhängigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels. In flüssiger Phase kann aus dem ebenen Ausgangsmaterial viel leichter das gewinkelte Isomere entstehen als in der starren Matrix. Allerdings läßt sich so nicht erklären, warum die Spaltung des Oxazinons zum Ketoketen in der Matrix ebenfalls sehr langsam abläuft.

IR-spektroskopische Studien in organischen Lösungsmitteln haben den Nachteil, daß nur ein kleiner Teil (etwa von 2500 - 1500 cm^{-1}) des spektralen Bereiches für die Verfolgung des Reaktionsablaufes zur Verfügung steht. Leider lassen sich zusätzliche Erkenntnisse aus Kernresonanz-Experimenten nur unter großen Schwierigkeiten gewinnen. Bedingt durch höhere Konzentration, größere Schichtdicke und ungünstigere Beleuchtungsverhältnisse sind hier wesentlich längere Bestrahlungszeiten erforderlich. Selbst nach 8 h zeigt das NMR-Spektrum einer Probe von Trimethyloxazinon in THF-D_8 bei -80°C noch keine Signale, die auf einen Photoumsatz gemäß dem oben angegebenen Schema hindeuten. Längere Photolysen haben wir unter diesen Bedingungen nicht durchführen können. Die Photolyse bei Raumtemperatur in Ether-D_{10} führt nach fünfzigstündiger Belichtung nur zu einer geringen Abnahme der Methyl-Resonanzen. Es lassen sich jedoch weder die Signale von Acetonitril noch von Butin-2 feststellen, die auf eine Photospaltung des Trimethylazet hingewiesen hätten. Stattdessen zeigen sehr breite Signale die Bildung von polymeren Substanzen an.

Präparative Belichtung von 16b

Wir haben daher versucht, durch eine präparative Belichtung des Trimethyloxazinons Aufklärung über die Folgeprodukte zu erhalten. Belichtung in Diethylether bei -100°C liefert nach 42 h weitgehende Umsetzung des Ausgangsmaterials. Im NMR-Spektrum des Rohproduktes sind die Signale des Oxazinons noch deutlich zu erkennen, eine quantitative Bestimmung des Umsatzes ist wegen der Komplexität des Spektrums nicht möglich. Das Gaschromatogramm der schwerer flüchtigen Anteile des Photolysats zeigt bei präparativer Trennung (Apiezon M) neben sechs kleineren Peaks eine Hauptkomponente mit 56 %. NMR- und IR-Spektren machen deutlich, daß diese Fraktion noch nicht einheitlich ist, sondern neben Ausgangssubstanz noch andere Verbindungen enthält. Das analytische GC mit MS-Kopplung (SE 52) zeigt in der Tat, daß das Photolysat aus wenigstens 15 verschiedenen Komponenten besteht. Als Trimethyloxazinon läßt sich Peak Nr. 10 sehr leicht identifizieren. Die anderen Hauptbestandteile (Peaks Nr. 8, 11, 13) können verschiedene Heterocyclen sein, die über die Dimeren des Trimethylazet 6b gebildet werden. Leider stehen entsprechende Vergleichssubstanzen nicht zur Verfügung, so daß sich die Strukturvorschläge alleine auf die Interpretation der Massenspektren stützen. Wir müssen folgern, daß das Trimethylazacyclobutadien unter den Belichtungsbedingungen nicht stabil ist, sondern eine Reihe von Dimeren bilden kann.

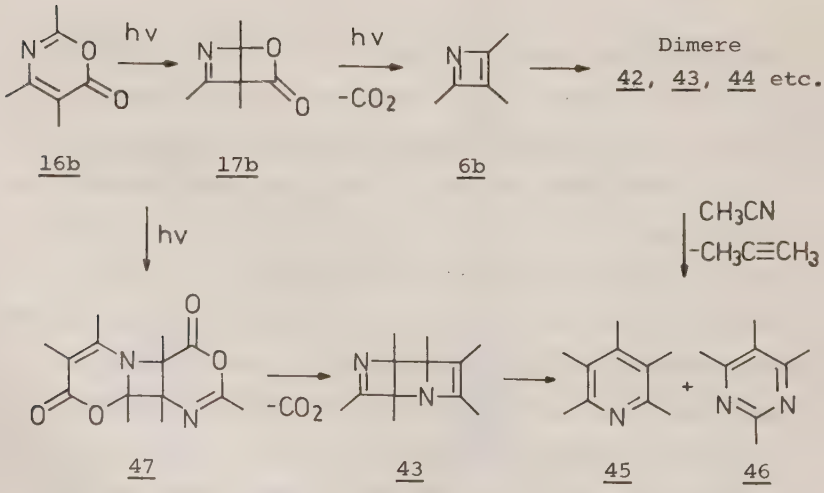

Präparative Belichtung
von 16b in Et2O -100°C
Rohphotolysat
16b
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm-1
Präparative GC
Apiezon M
56 %
30 20 10 8 6 4 2 0 tR
min
Analytische GC
SE 52
15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1
20 15 10 5 0 tR
min
56%-Peak aus
präparativer GC
o 16b
Rohphotolysat
CH3CN
8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0.0 ppm



Die thermische Stabilität der tricyclischen Dimeren ist als nicht besonders hoch anzunehmen. Es verwundert daher nicht, wenn nach gaschromatographischer Trennung nur die aromatischen Heterocyclen 45 und 46 als Hauptprodukte gefunden werden können. Die gleichzeitig zu erwartenden leichtflüchtigen Spaltprodukte Butin und Acetonitril entziehen sich wegen ihrer kurzen Retentionszeit sehr leicht dem gaschromatographischen Nachweis. Im Kernresonanzspektrum des Rohphotolysats ist immerhin für Acetonitril eine entsprechende Absorption zu finden. Das ebenfalls vermutete Butin ist zu leicht flüchtig (Kp 27°C), als daß es nach Abziehen des Ethers noch nachgewiesen werden könnte.

Diskussion der Ergebnisse

Das photochemische Verhalten von Trimethyloxazinon entspricht insofern nicht den Erwartungen, als sich 16b in der Matrix als nahezu photostabil erweist. Erst in Lösungen niedrigerer Viskosität erhält man bei tiefen Temperaturen (-100°C) aus dem bicyclischen Isomeren 17b nach Kohlendioxideliminierung ein komplexes Produktgemisch. Die präparative Auftrennung der mindestens 15 verschiedenen Komponenten gelingt nicht vollständig. Mit Hilfe der GC/MS-Kopplung erhält man Hinweise auf die Natur der Hauptkomponenten. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Pentamethylpyridin und verschiedene permethylierte Diazabenzole. Die Genesis dieser Substanzen läßt sich leicht über ein intermediär gebildetes Trimethylazet 6b erklären. Dimerisierung von 6b und anschließende thermische Abspaltung von



Butin oder Acetonitril führt schließlich zu einer Reihe von aromatischen Heterocyclen. Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß schon das Trimethyloxazinon und seine Photoisomeren Additionsprodukte - wie z.B. 47 - bilden, die dann zu den tatsächlich gefundenen Verbindungen fragmentiert werden. Bei kritischer Betrachtung können daher diese Versuche nicht als Nachweis des Trimethylazets angesehen werden.

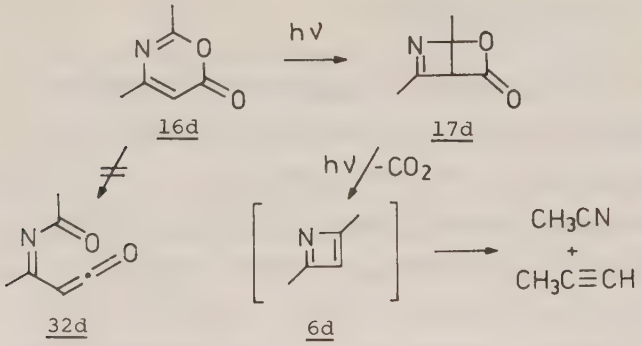
1.1.2.3 2,4-Dimethyloxazinon

Der Beweis für die Existenz alkylsubstituierter Azacyclobutadiene kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: Direkt spektroskopisch bei tiefen Temperaturen in einer Matrix, oder durch Identifizierung über thermische oder photochemische Folgeprodukte. Die direkte Beobachtung mittels der IR-Spektroskopie in einer Argon-Matrix führt weder beim unsubstituierten noch bei dem permethylierten Azet zum Erfolg. Der alternative Nachweis über Folgeprodukte ist aber nur dann zwingend, wenn sichergestellt ist, daß die Folgeprodukte nicht auch direkt aus den Ausgangsverbindungen gebildet werden können.

2,4-Dimethyloxazinon 16d sollte im Gegensatz zum Trimethylderivat so photolabil sein, daß die Spaltung in der Ar-Matrix unter den üblichen Belichtungsbedingungen durchgeführt werden kann. Andererseits könnten die beiden Methylgruppen das Azet genügend stabilisieren, daß es in der Ar-Matrix deutlich langsamer gespalten als gebildet wird. Dann wäre die direkte Beobachtung möglich, und das Azet könnte

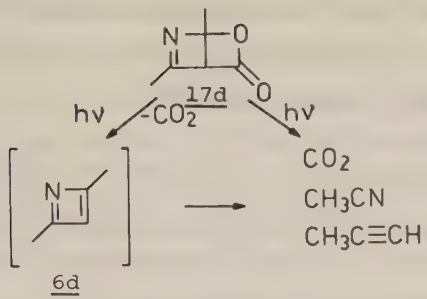
durch seine spektroskopischen Daten charakterisiert werden.

Wir haben daher das 2,4-Dimethyloxazinon 16d bei 10 K in einer Ar-Matrix isoliert und mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 280$ nm bestrahlt. Die drei charakteristischen Banden des Ausgangsmaterials bei 1787, 1640 und 1590 cm^{-1} sind nach einstündiger Belichtung vollständig verschwunden zugunsten einer Spezies, die bei 1857 und 1609 cm^{-1} zwei intensive Absorptionen aufweist. Eine kleine Bande bei



16d 17d 32d 6d

2340 cm^{-1} deutet auf die beginnende CO_2-Eliminierung hin. Die fehlende Ketenbande macht deutlich, daß diesmal die Photolyse selektiv und quantitativ zum bicyclischen Lacton 17d führt. Kurzwellige Bestrahlung mit Hg-Niederdruck-Lampen liefert schon nach 1 1/2 Stunden ausschließlich die Spaltprodukte Acetonitril, Propin und CO_2. Auch die längerwellige Bestrahlung ($\lambda \geq 280$ nm) des Bicyclus 17d gibt keinen Hinweis im IR-Spektrum auf 2,4-Dimethylazet 6d. Da die schwachen Absorptionen von Acetonitril und Propin auch durch direkte Spaltung des β-Lactons 16d unter Umgehung des Azacyclobutadiens zu erklären sind, ist auch in diesem

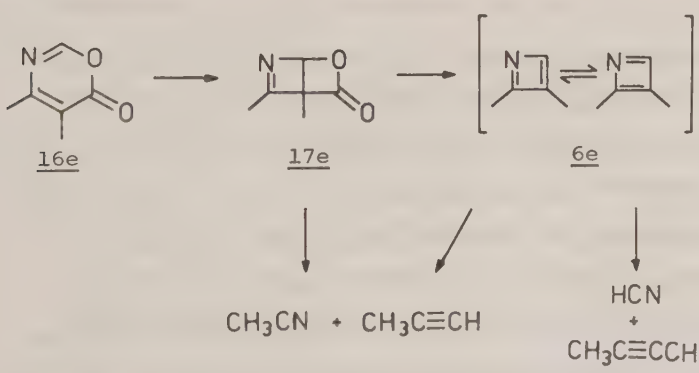


6d

Falle die Bildung des Azets nur wahrscheinlich, aber nicht gesichert.

1.1.2.4 4,5-Dimethyloxazinon

Die Photolyse des isomeren 4,5-Dimethyloxazinons 16e sollte auch dann über die Bildung des Azets definitiv Auskunft geben können, wenn - wie bei der oben beschriebenen Photolyse des 2,4-Isomeren 16d - nur die Spaltprodukte nachzuweisen sind. Zerfällt der Bicyclus direkt, ohne daß das Azet gebildet wird, so erwartet man nur Acetonitril und Propin als Fragmente. Wird aber auch Blausäure und Butin gefunden, so



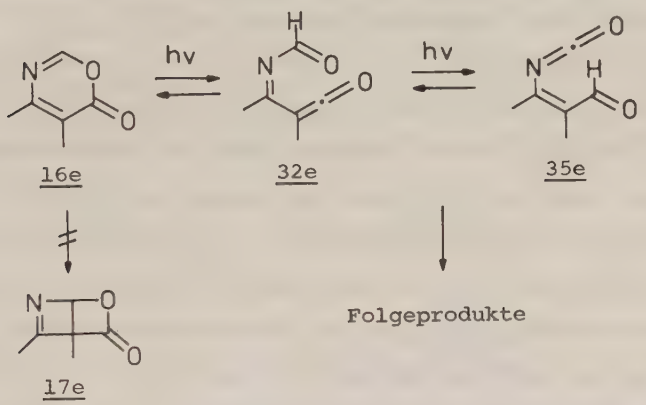
16e 17e 6e

muß das 2,3-Dimethylazet eine Zwischenstufe bei der Photolyse gewesen sein, da sichergestellt ist, daß die 6-Ring-Lactone nicht direkt fragmentieren[40].

Die langwellige Belichtung ($\lambda \geq 320$ nm) des Dimethyloxazinons 16e in einer Ar-Matrix führt jedoch entgegen unseren Erwartungen gar nicht zum bicyclischen Lacton 17e. Stattdessen werden neben der sehr intensiven und für Isocyanate charakteristischen Bande bei 2264 cm^{-1} im Doppelbindungsschwingungsbereich nur Absorptionen unterhalb 1700 cm^{-1}, die nicht von einem β-Lacton stammen können (1686, 1545 und 1631 cm^{-1}) registriert. Kurzwellige Bestrahlung (254 nm, monochromatisch) der Ausgangsverbindung 16e liefert als Hauptprodukt das Keten 32e (2126 cm^{-1}). Daneben treten zwei schwache Absorptionen bei 1868 und 1835 cm^{-1} auf, die dem Bicyclus 17e zugeordnet werden könnten. Außerdem beobachtet man wiederum die Bande bei 1686 cm^{-1} sowie zwei schwächere Signale (1603 und 1592 cm^{-1}). Photolyse mit Licht längerer Wellenlänge ($\lambda \geq 320$ nm) führt zur Abnahme aller Banden zugunsten der Signale der Ausgangsverbindung 16e und des Isocyanats 35e. Die auffällige Verbreiterung der jetzt mittelstarken Ketenbande deutet die beginnende Kohlenmonoxideliminierung an. Verwendet man schließlich das nur durch Vycor-Glas gefilterte Licht der Hg-Niederdrucklampe ($\lambda \geq 254$ nm), so werden alle Banden unterhalb 1700 Wellenzahlen schwach und uncharakteristisch. Die scharfe CO-Absorption bei 2137 cm^{-1} ist jetzt die einzige, sicher zu identifizierende Bande.

Einen Teil dieser komplexen strukturellen Veränderungen

können wir anhand der identifizierten IR-Banden so erklären, daß der Monocyclus zunächst nach Art einer Cyclohexadien-Hexatrien-Isomerisierung das Keten 32e liefert. Die Bildung des Bicyclus 17e spielt bestenfalls eine untergeordnete Rolle. Aus dem Keten entsteht über eine 1,5-Wasserstoffverschiebung das Isocyanat 35e. Gleichzeitig



wird langsam CO eliminiert. Die letztendlichen Folgeprodukte können allein auf Grund der IR-spektroskopischen Ergebnisse nicht aufgeklärt werden. Eine Azacyclobutadien-Bildung halten wir bei diesem Photolyseverlauf für ausgeschlossen.

Die Belichtung bei verschiedenen Temperaturen in Methylpropylether liefert zusätzliche Hinweise auf den oben beschriebenen Photolyse-Mechanismus. Bestrahlung ($\lambda \geq 305$ nm) in dem glasig erstarrten Lösungsmittel bei -185°C resultiert schon nach einer Stunde in der äußerst intensiven Isocyanatbande bei 2250 cm^{-1}. Neben den noch sichtbaren Signalen der Ausgangsverbindung bei 1736/1722, 1629 und 1571 cm^{-1} treten zusätzlich die Ketenbande bei 2114 cm^{-1}

und eine Absorption bei 1660 cm^{-1} auf. Die Ketenbande verschwindet sofort, wenn das Photolysat auf -160°C erwärmt wird. Alle anderen Banden bleiben bis mindestens -90°C unverändert. Im Gegensatz dazu entsteht weder Keten noch Isocyanat, wenn der Monocyclus direkt bei -100°C belichtet wird. Nach einer Bestrahlungsdauer von nur 40 Minuten sind die Signale des Ausgangslactons verschwunden, und es treten zwei neue Banden bei 1784 und 1699 cm^{-1} auf. Eine schwache Bande bei 2330 cm^{-1} stammt von einer geringen Menge Kohlendioxid. Dieses Spektrum verändert sich nur geringfügig beim Erwärmen. Erst bei +50°C ist die Abnahme der beiden Banden deutlich zu erkennen. Gleichzeitig treten wieder die Oxazinon-Banden auf. Es ist jedoch nur schwer auszuschließen, daß aus den Einfüllkanälen der IR-Zelle unbelichtete Substanz in den Meßfleck diffundiert, und so die thermische Rückisomerisierung zum Ausgangs-Oxazinon vorgetäuscht wird.

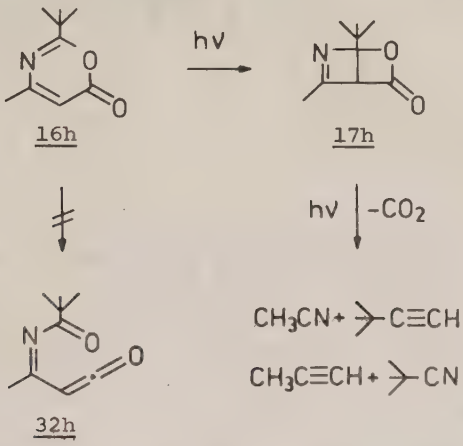
Da die Bildung des Azacyclobutadiens nur aus dem Bicyclus 17e erfolgen kann, der aber auch bei mäßig tiefen Temperaturen nicht anzureichern ist, haben wir auf die aufwendige Strukturaufklärung der Photolyseprodukte durch präparative oder zusätzliche spektroskopische Belichtungen verzichtet. Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen am 4,5-Dimethyloxazinon zeigen jedenfalls, daß dieses Derivat nicht als Vorstufe für ein Azet in Frage kommen kann.

1.1.2.5 2-tert-Butyl-4-methyloxazinon

Die bisher untersuchten Oxazinone liefern entweder nur die Spaltprodukte symmetrischer Azacyclobutadiene oder sind als

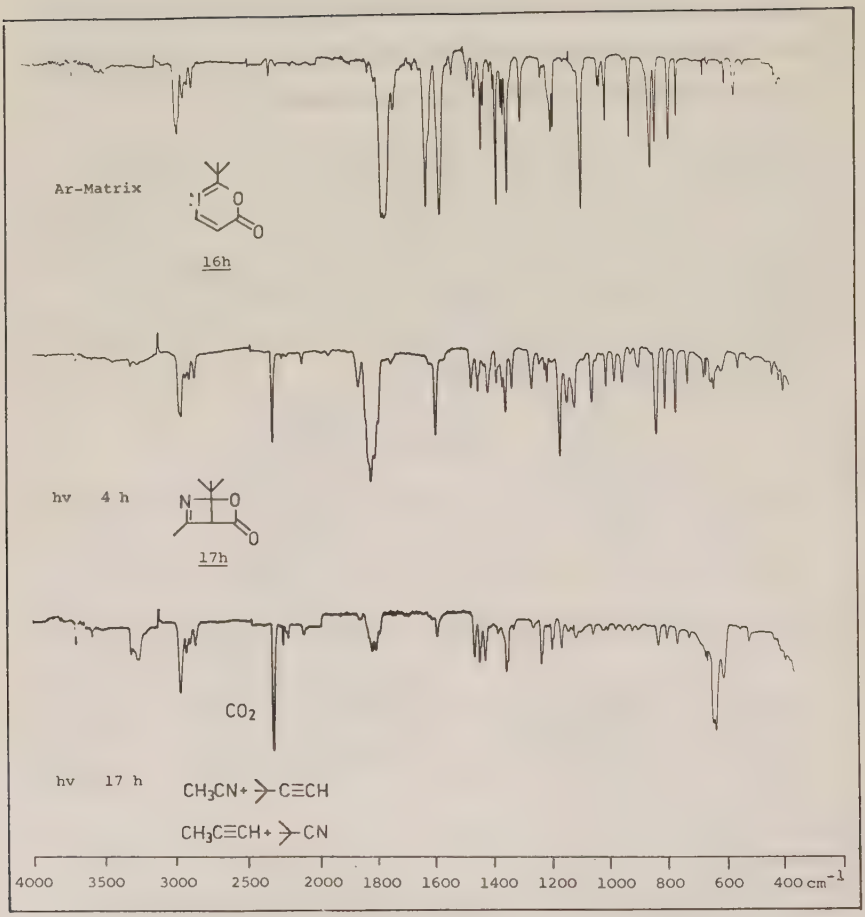
Photovorstufen für Azet wenig geeignet. Mit Hilfe einer asymmetrisch substituierten Vorstufe sollte es möglich sein, selbst ein sehr photolabiles Azet auf indirektem Wege als reaktive Zwischenstufe nachzuweisen.

Bestrahlung in einer Ar-Matrix liefert mit langwelligem Licht ($\lambda > 270$ nm) aus dem Monocyclus 16h (IR-Banden bei 1783, 1630 und 1583 cm^{-1}) nahezu quantitativ das isomere bicyclische Lacton 17h (1876, 1830 und 1609 cm^{-1}). Eine schwache Bande bei 2130 cm^{-1} deutet an, daß unter diesen

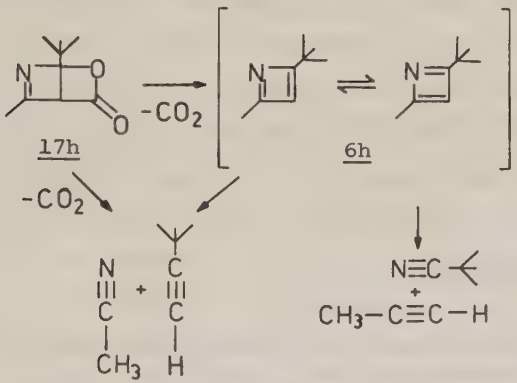


16h 17h 32h

Bedingungen nur Spuren des Ketens 32h gebildet werden. Längere Belichtung führt schließlich zu vollständiger Kohlendioxid-Eliminierung. Im Verlauf dieses zweiten Teils der Photolyse läßt sich wiederum kein photolabiles Zwischenprodukt direkt beobachten. Da sich das endgültige Spektrum durch Superposition der Spektren von CO_2, Acetonitril und tert-Butylacetylen alleine nicht simulieren läßt, kann der direkte Zerfall des Bicyclus auch nicht der alleinige Reaktionsweg sein. Vielmehr deuten die restlichen Banden auf


Ar-Matrix
16h
hv 4 h
17h
CO_2
hv 17 h
$CH_3CN + \rightarrow C\equiv CH$
$CH_3C\equiv CH + \rightarrow CN$
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm^{-1}

die Bildung von Propin und Pivalonitril hin. Dieser Befund läßt sich nur dann befriedigend erklären, wenn zunächst Kohlendioxid aus dem Bicyclus abgespalten wird. Das resultierende 2-tert-Butyl-4-methylazet 6h kann dann entsprechend dem angedeuteten Gleichgewicht der beiden valenzisomeren Formen in die spektroskopisch nachgewiesenen Frag-



mente zerfallen. Um diesen erstmalig erfolgreichen indirekten Nachweis eines alkylsubstituierten Azacyclobutadiens weiter zu untermauern, haben wir das Photolysat aus der Argon-Matrix in eine Kühlfalle kondensiert und auf zwei verschiedenen Säulen (Marlophen 87 und Carbowax 1500) gaschromatographisch untersucht. Bei dieser Technik ist die eigentliche Probennahme besonders kritisch. Zwar läßt sich die Empfindlichkeit des verwendeten Flammenionisationsdetektors für die verschiedenen Substanzen eichen, doch ist keineswegs gewährleistet, daß die Zusammensetzung der analysierten Probe auch quantitativ tatsächlich derjenigen in der Argon-Matrix auf dem Kühlfinger entspricht. Wegen der geringen Substanzmenge (ca. 2-3 mg) hat es sich als zweck-

mäßig erwiesen, die Proben gasförmig aus dem Vorratsgefäß zu entnehmen. Dabei beeinflussen sowohl die verschiedenartigen Polaritäten der zu bestimmenden Substanzen als auch deren stark unterschiedliche Dampfdrücke die quantitative Zusammensetzung der Probe in unkontrollierbarer Weise. Trotz vieler Bemühungen ist es daher nicht möglich, gesicherte Aussagen über die mengenmäßige Zusammensetzung des Photolysats zu machen. Nichtsdestoweniger ist die qualitative Analyse des Photolysegemisches sicher durchzuführen. Auf der Carbowax-Säule werden bei 65°C neben dem als internen Standard zugegebenen Cyclohexan acht Substanzen eluiert, von denen fünf über ihre Retentionszeiten identifiziert werden können.

GC-Trennung des Photolysats von 16h auf einer Carbowax-Säule

Nr.	Retentionszeit	Substanz	Konzentration+)
1	79	--	1.4
2	91	--	0.8
3	106	Allen	11.9
4	143	Propin	30.9
5	196	t-Butylacetylen	26.3
6	326	Cyclohexan	5.4
7	508	--	2.0
8	1211	Pivalonitril	16.8
9	1535	Acetonitril	4.3
			99.3 %

+) Detektorempfindlichkeit nicht für die verschiedenen Substanzklassen geeicht.

Die Trennung auf der Marlophen-Säule bei 90°C verläuft ähnlich; allerdings ist die Auflösung etwas schlechter, so daß nur insgesamt 7 Peaks zu registrieren sind.

GC-Trennung des Photolysats von 16h auf einer Marlophen-Säule

Nr.	Retentionszeit	Substanz	Konzentration+)
1	97	--	3.0
2	113	Allen	9.0
3	158	Propin	26.7
4	263	t-Butylacetylen	29.0
5	577	Cyclohexan	11.8
6	1007	Acetonitril	2.7
7	1348	Pivalonitril	17.9
			100.1 %

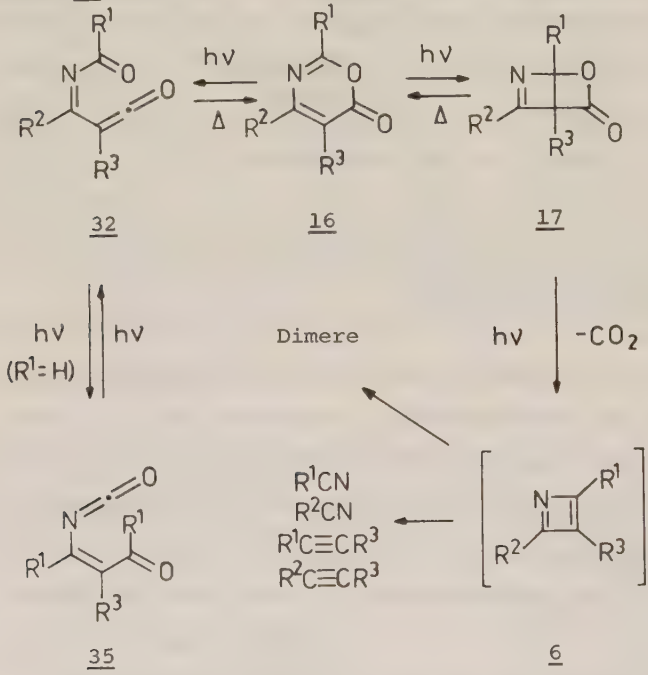
+) Detektorempfindlichkeit nicht für die verschiedenen Substanzklassen geeicht.

Aus den oben angegebenen Gründen sind die Konzentrationswerte nur als Anhaltspunkte zu verstehen, sie sind daher auch nicht korrigiert. Leider läßt sich für zusätzliche Informationen über die nichtidentifizierten Substanzen die GC/MS-Kopplung nicht einsetzen. Die dazu erforderliche höhere absolute Substanzmenge pro Peak konnte in keinem Experiment erreicht werden. Die geringe Menge an Allen kann durch Photolyse von Propin gebildet worden sein[61]. Für weitere Photoprodukte aus den primären Spaltprodukten des Azets gibt es keine Hinweise.

1.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die durch Blitzpyrolyse von substituierten N-Acyl-β-amino-acrylsäureestern erhältlichen 1,3-Oxazinone 16 haben wir bei unterschiedlichen Temperaturen photolysiert. Die Zusammensetzung des Produktgemisches ist sehr von der Photolysetemperatur abhängig, da den Photoreaktionen eine Reihe von thermischen Reaktionen überlagert sind. Bei kurz-

welliger Bestrahlung (254 nm) stellt sich in der Argonmatrix oder in organischen Gläsern ($\leq$ - 185°C) ein substituentenabhängiges Gleichgewicht zwischen Oxazinon 16 und Keten 32 ein. Bei nur wenig höheren Temperaturen (-160°C)



gewinnt der thermisch induzierte elektrocyclische Ringschluß vom Keten zum Oxazinon die Überhand; das Keten kann dann nicht mehr produktbestimmend in das Reaktionsgeschehen eingreifen. Mit R^1 = H können die Formylketene 32a und 32e über eine 1,5-Wasserstoffverschiebung zu den thermostabilen Isocyanaten 35a und 35e photoäquilibriert werden. Oxazinone, die in 5-Stellung ein Wasserstoffatom tragen (R^3 = H; 16a, 16d und 16h), können durch langwellige Anregung ($\lambda \geq 280$ nm) auch in der Matrix das bicyclische, thermolabile Photoisomere 17 bilden. Mit R^1 = Alkyl lassen sich Bedingungen

finden, bei denen der Bicyclus selbst in der Matrix quantitativ gebildet wird. Bei höheren Temperaturen (-100°C) kann auch das Trimethyl-Derivat 16b den Ringschluß zum β-Lacton eingehen; diese Reaktion kann erstaunlicherweise mit dem 4,5-Dimethyl-Derivat nicht erzwungen werden.

Die geschilderten Ergebnisse machen deutlich, daß für den spektroskopischen Nachweis des alkylsubstituierten Azets nur die Oxazinone 16b, 16d und 16h in Frage kommen. Zwar entsteht bei der Belichtung des Trimethyloxazinons bei -100°C eine Reihe von permethylierten Heterocyclen, doch lassen die Versuchsbedingungen auch den Schluß zu, daß die nachgewiesenen Produkte unter Umgehung des Azets direkt aus dem Oxazinon und seinem Photoisomer gebildet worden sind. Eine solche Reaktionsweise ist in der Matrix wegen der äußerst eingeschränkten Diffusion ausgeschlossen. Unter solchen Reaktionsbedingungen gilt als sicher, daß die beobachteten Reaktionen von den monomeren Spezies abgeleitet werden können[62]. Da die Oxazinone relativ langsam photoisomerisieren, ist die Annahme gerechtfertigt, das intermediär gebildete Azacyclobutadien 6 werde schneller gespalten als gebildet. Eine direkte Beobachtung ist dann ausgeschlossen. Die Belichtungsergebnisse des asymmetrisch substituierten Oxazinons 16h belegen diese Hypothese durch die Tatsache, daß aus dem Bicyclus 17h neben den durch direkte Spaltung erhältlichen Fragmenten Acetonitril und tert-Butylacetylen auch die nur über das Azet zu erklärenden Bruchstücke Propin und Pivalonitril zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Die quantitative Produktverteilung läßt sich mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht genügend genau bestimmen. Es ist daher nicht möglich, nähere Angaben zur Lage des Gleichgewichtes der beiden valenzisomeren Formen des Azets 6h zu machen. Der Nachweis aller vier möglichen Komponenten zeigt jedoch, daß die Lebensdauer des Azets unter unseren Bedingungen genügend lang sein muß, um die Gleichgewichtseinstellung zu ermöglichen.

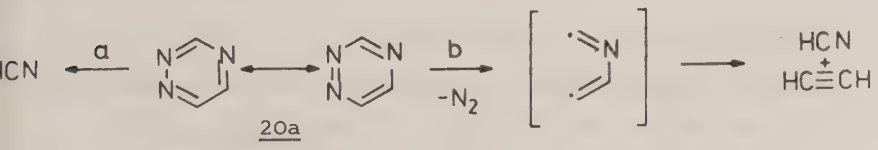
1.2 Photoreaktionen von 1,2,4-Triazinen

Die Belichtungsergebnisse von 1,3-Oxazinonen zeigen, daß alkylsubstituierte Azacyclobutadiene durch Photolyse geeigneter Vorstufen in Matrizes erzeugt werden können. Da die Oxazinone und ihre bicyclischen Photoisomeren nur relativ kurzwellig angeregt werden können, werden die einmal gebildeten Azete sofort weiter in Nitrile und Acetylene gespalten. Der direkte spektroskopische Nachweis des Heterocyclobutadiens ist daher bisher ergebnislos geblieben. Alkylsubstituierte 1,2,4-Triazine stellen mit ihrem langwelligen Absorptionsmaximum bei etwa 360 nm ($\lg \varepsilon \approx 2.5$) eine attraktive Alternative zu den Oxazinonen dar. Die Photoreaktionen der Triazine sind jedoch infrarotspektroskopisch weniger leicht zu beobachten, da die charakteristischen Schwingungen funktioneller Gruppen fehlen. Mit Hilfe der Matrix-Isolier-Spektroskopie läßt sich der Reaktionsverlauf trotzdem gut verfolgen, da der ganze Spektralbereich bei Verwendung von z.B. Argon als Matrix-Substanz für die Beobachtung frei von störenden Lösungsmittelbanden ist.

1.2.1 Unsubstituiertes 1,2,4-Triazin

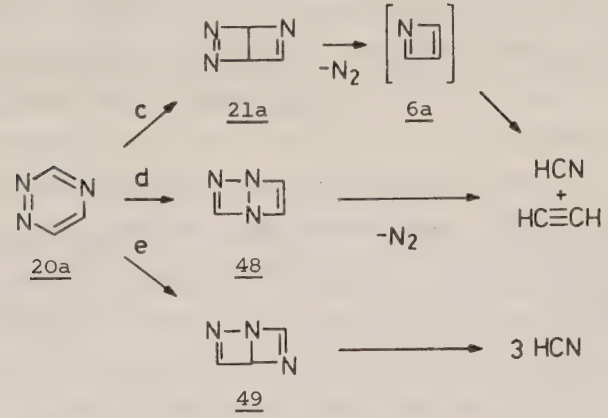
In Argon bei 10 K isoliertes 1,2,4-Triazin[63] zeigt nur eine schwache IR-Absorption oberhalb 1400 cm^{-1}. Belichtung mit einer Hg-Höchstdrucklampe führt auch bei Verwendung von langwelligen Kantenfiltern (bis 360 nm) zur Abnahme aller äußerst scharfen Banden, ohne daß ein photolabiles Zwischenprodukt zu beobachten wäre. Statt dessen treten neue Signale bei 3283 (HC≡CH), 3231 und 742 cm^{-1} sowie eine strukturierte Bande bei 757/753 cm^{-1} auf, die sich selbst bei Belichtung mit Hg-Niederdruck-Lampen nicht mehr verändern. Ein Vergleich der Spektren mit authentischem Material sowie Literatur-Daten[64] machen deutlich, daß bei der Belichtung Acetylen und Blausäure gebildet werden. Die Banden des monomeren HCN bei 3303 und 720 cm^{-1} fehlen zwar ebenso wie die Deformationsschwingung des freien Acetylens bei 731 cm^{-1}. Doch müssen wir in Edelgas-Matrizes mit der Bildung von Assoziaten rechnen, die zu einer Aufspaltung bzw. Verschiebung der Absorptionsbanden führen kann[27,62].

Die Fragmentierung des Triazins kann auf verschiedenen Wegen erfolgen: Der direkte Zerfall in drei Moleküle Blausäure (Weg a) kann allerdings die experimentellen Daten nicht erklären. Wahrscheinlicher ist die Stickstoff-



20a

Eliminierung mit sofortigem Zerfall des Diradikals in Acetylen und Blausäure (Weg b). Alternativ könnte aber auch die Bildung der bicyclischen Isomeren 21a, 48 und 49 und anschließende Fragmentierung - evtl. via Azacyclobutadienen - wie z.B. 6 - eintreten.



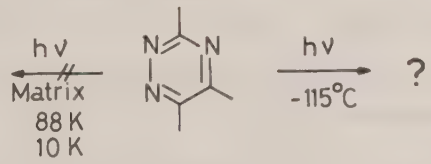
Lediglich Weg c eröffnet, da Stickstoff besonders leicht eliminiert wird, einen Zugang zum entsprechenden Cyclobutadien, während die beiden Isomeren 48 und 49 direkt in die Fragmente zerfallen sollten. Dabei kann Weg e wiederum als alleinige Reaktionsrichtung ausgeschlossen werden. Weitergehende mechanistische Aussagen auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wären jedoch reine Spekulation.

1.2.2 Trimethyl-1,2,4-triazin

Wie oben erwähnt, erwartet man für das Trimethylazet eine höhere photochemische Stabilität als für den Grundkörper. Die Belichtung des permethylierten Triazins 20b[65] hat daher größere Aussicht, zu einem in der Matrix stabilen Azet zu führen. Enttäuschenderweise verhält sich dieses

Trimethylderivat in organischen Gläsern wie in Edelgas-Matrizes genauso photochemisch inert wie schon das gleich substituierte Trimethyloxazinon 16b. Da funktionelle Gruppen, die sonst als Sonde bei der IR-Spektroskopie dienen, fehlen, ist es erforderlich, auf die relativ unspezifische UV-Spektroskopie auszuweichen, um die Photochemie des Triazins bei höheren Temperaturen in Lösung zu studieren.

Bei Bestrahlung in 2-Methyltetrahydrofuran bei -185°C verändern sich weder das langwellige Maximum bei 365 nm noch das kurzwellige bei 261 nm. Auch Temperaturerhöhung auf -160°C verändert das photochemische Verhalten des Trimethyltriazins nur unwesentlich. Dagegen führt die Bestrahlung bei -115°C schon nach 15 Minuten zum vollständigen Verschwinden des langwelligen Maximums. Gleichzeitig nimmt die kurzwellige Absorption stark zu (Endabsorption bei 273 nm). Erwärmt man die Probe, ohne weiter zu belichten, auf Raumtemperatur, so verringert sich die Absorption im kurzwelligen Bereich wieder, bis schließlich ein Maximum bei 258 nm deutlich hervortritt. Eine langwellige Absorption, die auf die Ausgangsverbindung hinweisen würde, kann allerdings nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Dazu stört die langsam ansteigende Grundlinie in dem betreffenden Bereich zu sehr.



20b

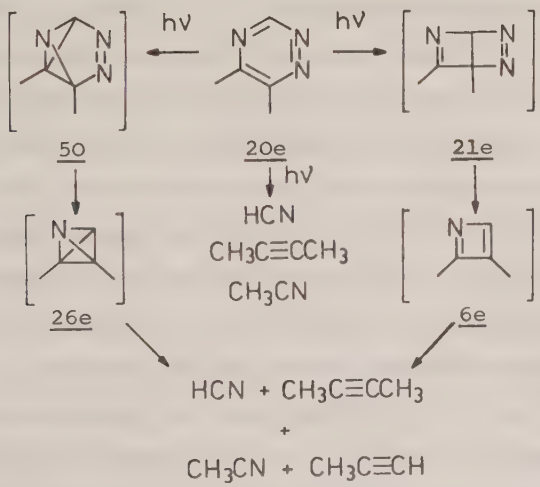
Die Veränderungen des UV-Spektrums beim Auftauen des Photolysats können nicht durch eine bloße Spaltung des Trimethyltriazins in Acetonitril und Butin erklärt werden. Vielmehr muß auch eine Spezies gebildet worden sein, die rein thermische Reaktionen schon bei relativ tiefen Temperaturen einzugehen imstande ist. Die UV-Spektroskopie ist jedoch zu unspezifisch, um Rückschlüsse auf die Struktur des thermolabilen Zwischenproduktes ziehen zu können. Wenn die Ursache für die verminderte Photoreaktivität des Trimethyltriazins in hochviskosen Matrizes und Gläsern wie schon beim Trimethyloxazinon in den sterischen Verhältnissen zu suchen ist, sollte das 5,6-Dimethyltriazin ein besseres System für die Untersuchung von Photoreaktionen bei tiefen Temperaturen sein.

1.2.3 5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin

Wie erwartet, läßt sich in Argon isoliertes 5,6-Dimethyltriazin[63a] bei 10 K photochemisch leicht umsetzen. Bei der Belichtung mit Hg-Hoch- und Niederdrucklampen wird jedoch auch in diesem Falle kein Hinweis auf ein photolabiles Zwischenprodukt erhalten. Die diagnostisch wichtigen Banden der Photoprodukte bei 3300, 3195, 3160, 760 und 605 cm^{-1} weisen dagegen eher auf HCN (frei und assoziiert) sowie Propin hin. Daneben erkennt man auch Signale, die Acetonitril zugeordnet werden können (1440, 1401 und 1372 cm^{-1}). Eine Identifizierung von Butin-2 ist anhand unserer IR-Spektren dagegen nicht eindeutig möglich.

Die schon oben erwähnte Möglichkeit, daß sich in der Matrix

die Spaltprodukte zu Assoziaten zusammenlagern, macht einen sicheren Nachweis einzelner Fragmente sehr schwierig. Durch die Aufnahme der IR-Spektren der zu erwartenden reinen Substanzen läßt sich dieses Zuordnungsproblem nur sehr bedingt lösen, da Matrixeffekte die Bandenlage beeinflussen können. So ist der Nachweis des Propins in diesem Fall nur ein "Wahrscheinlich-machen", da im Vergleichsspektrum die Bandenlage geringfügig von der aus dem Photolysespektrum abweicht. Die Absorption anderer in Betracht zu ziehender Fragmente erklären die gefundenen Banden allerdings nur sehr unbefriedigend. Die Bandenverschiebung von 23 cm^{-1} der C-H-Valenzschwingung des Propins könnte jedoch durch die Nachbarschaft der anderen Bruchstücke bedingt sein. Der Nachweis des Propins wäre ein starkes Indiz, daß bei der Photolyse des 5,6-Dimethyltriazins das bicyclische Isomer 21e oder der Tricyclus 50 gebildet worden sein muß.



Stickstoffeliminierung aus diesen Heterocyclen kann dann leicht über das Azacyclobutadien bzw. das Azatetrahedran das experimentelle Ergebnis erklären. Die direkte Spaltung der Ausgangsverbindung 20e sollte dagegen nur HCN, Acetonitril und Butin liefern; ein Propin-bildender Mechanismus unter Umgehung der polycyclischen Strukturen ist nicht rationalisierbar. Andere Heterocyclen wie Pyridin[43] und verschiedene Diazine[66] gehen bei photochemischer Anregung die analogen Isomerisierungen ein. In diesen Fällen können jedoch die Zwischenprodukte direkt nachgewiesen werden.

1.2.4 Diskussion der Ergebnisse

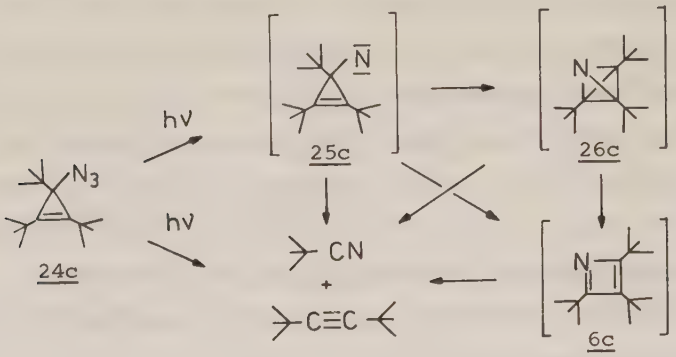
Im Gegensatz zu den Photoisomerisierungen der Oxazinone führen die Photoreaktionen von 1,2,4-Triazinen selbst bei tiefsten Temperaturen zu keinen spektroskopisch identifizierbaren Zwischenstufen, sondern liefern auch bei den substituierten Vertretern nur die Spaltprodukte Nitril und Acetylen. Unter Matrix-Bedingungen kann - wie schon in der Oxazinon-Reihe - das Trimethyl-Derivat gar nicht gespalten werden. Erst in Lösung bei -115°C deutet das UV-Spektrum die Bildung einer thermolabilen Spezies an. Der Nachweis der Produkte ist mit den zur Verfügung stehenden Methoden alleine nicht möglich. Die Photolyse des asymmetrisch substituierten 5,6-Dimethyltriazins 20e gibt sehr wahrscheinlich auch Propin als Spaltprodukt. Das Auftreten dieses Fragmentes kann nur durch die Annahme polycyclischer, photolabiler (und thermolabiler ?) Zwischenprodukte verständlich gemacht werden. Es ist naheliegend, den gleichen Mechanismus auch für die Photospaltung der symmetrisch

substituierten Triazine zu postulieren. So wird auch die Temperaturabhängigkeit des photochemischen Verhaltens des Trimethyltriazins besser verständlich. Bei einer direkten Spaltung der Triazine in die gefundenen Fragmente unter Umgehung der isomeren, polycyclischen Zwischenprodukte ist nur schwer einzusehen, daß die Fragmentierung des Trimethylderivats in der Matrix nicht erfolgen kann. Letzte Zweifel über die Natur der Spaltprodukte und damit auch den Nachweis der Zwischenstufen lassen sich mit Hilfe der Matrix-Spektroskopie nicht ausräumen. Aber selbst, wenn der Mechanismus der Photolyse vollständig aufgeklärt werden könnte, sind 1,2,4-Triazine trotz der leichten elektronischen Anregbarkeit kein geeignetes Ausgangssystem, um photochemisch erzeugte Azacyclobutadiene spektroskopisch zu untersuchen.

1.3 Photoreaktionen von Tri-tert-butylcyclopropenylazid

CLOSS und HARRISON[44] haben Trimethylcyclopropenylazid 24b und dessen Ringerweiterungsprodukt 4,5,6-Trimethyltriazin 22b bei -50°C belichtet und lediglich Acetonitril und Butin als alleinige Produkte nachweisen können. Auf Grund dieser Experimente ist jedoch nicht sicher, ob die Photolyse über photo- und/oder thermolabile Zwischenstufen, z.B. Tetrahedran oder Azet, verläuft. Wir haben daher das leicht zugängliche Tri-tert-butylcyclopropenylazid 24c[46,67] in einer Argonmatrix bei 10 K monochromatisch bei 313 nm bestrahlt. Obwohl die Ausgangsverbindung ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 295 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von nur 28 aufweist, ist die sehr scharfe und in-

tensive Azidbande bei 2095 cm^{-1} schon nach 51 Minuten Belichtungsdauer weitgehend verschwunden. Das IR-Spektrum zeigt zusätzlich nur noch die Banden von Pivalonitril und Di-tert-butylacetylen. Selbst die schrittweise Verfolgung der Photolyse gibt keinerlei Hinweis auf zwischendurch auftretende Produkte wie das Nitren, Azatetrahedran oder Azet.



Da in dem symmetrisch substituierten Dreiring eine Sonde fehlt, um den Verbleib des Stickstoff-Atoms im Nitren 25c zu verfolgen, können wir nicht entscheiden, ob der Zerfall direkt aus dem Azid 24c, dem Nitren 25c oder einer anderen Zwischenstufe erfolgt. Auch in diesem Beispiel kann ein Markierungsexperiment lediglich beweisen, daß die Photolyse der Cyclopropenylazide über die formulierten Zwischenstufen verläuft. Die spektroskopischen Eigenschaften des Azets sind, ausgehend von dieser Vorstufe, nicht zu ermitteln.

1.4 Photoreaktionen von Trimethyl-1,2,3-triazin

Die bisher in der Literatur beschriebenen Azacyclobutadiene[20-23] sind bis auf eine Ausnahme[23] auf thermo-

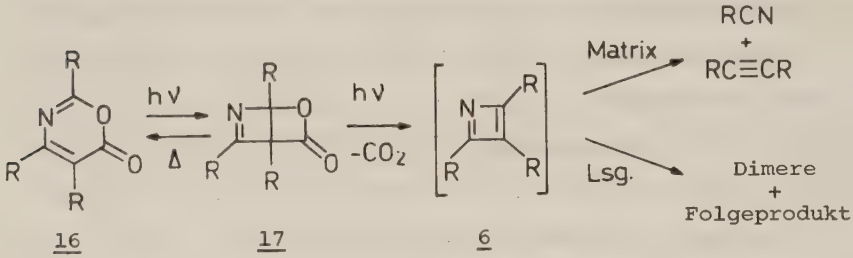
lytischem Weg aus 1,2,3-Triazinen dargestellt worden. Es erscheint uns daher sehr aussichtsreich zu sein, aus dem gleichen Ringsystem auf photochemische Weise Stickstoff zu eliminieren, um so ein alkylsubstituiertes Azacyclobutadien zu erzeugen. Belichtung von Trimethyl-1,2,3-triazin bei -50°C in Methylenchlorid liefert als einzige nachweisbare Produkte wieder nur Acetonitril und Butin[44]. Doch selbst unter extremen Temperaturbedingungen in einer Argon-Matrix läßt sich bei der Photolyse des 1,2,3-Triazins auch nur Acetonitril und Butin beobachten. Dieses enttäuschende Ergebnis ist jedoch nicht völlig unerwartet, läßt sich doch unter gleichen Photolysebedingungen das bei der Fragmentierung der Oxazinone nur durch Markierung der Bruchstücke nachgewiesene Azet auch nicht direkt beobachten.

1.5 Zusammenfassung und Diskussion

Um alkylsubstituierte Azacyclobutadiene mit unverfälschter elektronischer Struktur monomer beobachten zu können, haben wir eine Reihe von geeignet erscheinenden Photovorstufen bei tiefen Temperaturen sowohl in Lösung als auch in organischen Gläsern und Edelgas-Matrizes photolysiert.

Durch langwellige Anregung der 1,3-Oxazinone 16 lassen sich, je nach Substitutionsmuster in unterschiedlichen Ausbeuten, die bicyclischen, thermolabilen Isomeren 17 darstellen. Eliminierung von Kohlendioxid liefert jedoch keine IR-Banden, die auf die Bildung von Azet hindeuten. Die Photolyse asymmetrisch substituierter Oxazinone belegt jedoch durch die gaschromatographische Produktanalyse

zweifelsfrei die intermediäre Bildung des lange gesuchten Azacyclobutadiens 6. Bei der präparativen Belichtung bei



16 17 6

-100°C des in der Matrix überraschenderweise photostabilen Trimethylderivats sind eine Reihe von permethylierten Heterocyclen durch GC/MS-Analyse charakterisiert worden, die von den Dimeren des Trimethylazets abgeleitet werden können. Da in Lösung die Dimerisierung der verschiedenen Oxazinon-Isomeren nicht ausgeschlossen werden kann, sind Schlüsse auf das intermediäre Auftreten des Azets hieraus nur unter Vorbehalt zu ziehen.

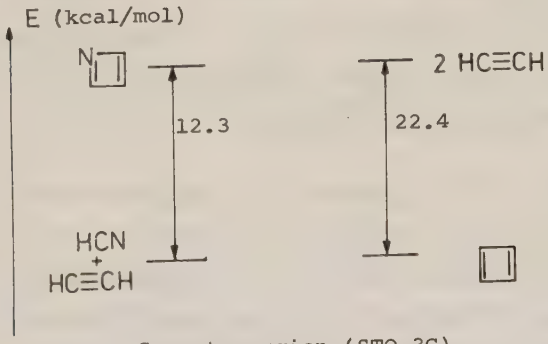
Unsere Bemühungen, aus anderen Vorstufen ebenfalls Azacyclobutadiene zu erzeugen, sind nicht von Erfolg gekrönt worden. 1,2,4-Triazine 20 liefern in der Matrix ebensowenig stabile Zwischenprodukte wie die isomeren 1,2,3-Triazine 23 und ihre offenkettigen Vorstufen, die Cyclopropenylazide 24. Zwar gibt es Hinweise, daß die Photofragmentierung der genannten Verbindungen nicht in einem Schritt direkt zu Acetylenen und Nitrilen erfolgt. So spricht die Temperaturabhängigkeit der Photoreaktion von Trimethyl-1,2,4-triazin 20b ebenso für die Bildung von polycyclischen Triazin-Isomeren wie das Auftreten von Propin bei der Photolyse von 5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin 20e.

Doch konnten keine Bedingungen gefunden werden, unter denen die direkte spektroskopische Untersuchung von Azet 6 möglich wäre. Die ebenfalls mit in Betracht zu ziehenden Azatetrahedrane 26, die zumindest aus den Cyclopropenylaziden leicht gebildet werden könnten, werden durch die experimentellen Daten nicht ausgeschlossen.

Die augenfälligen Schwierigkeiten bei Syntheseversuchen von stickstoffanalogen Cyclobutadienen sind auf den ersten Blick erstaunlich, haben sich doch die angewendeten Methoden in der carbocyclischen Reihe ausgezeichnet bewährt. Außerdem stimmen die Voraussagen der Theoretiker[4,5] dahingehend überein, daß der Ersatz einer C-H-Einheit im Cyclobutadien durch ein Stickstoff-Atom den antiaromatischen Charakter des Vierrings vermindern sollte. Es müßte daher eigentlich mit vergleichbarem experimentellen Aufwand möglich sein, auch Zugang zum Azacyclobutadien zu erhalten.

Unsere negativen experimentellen Befunde gaben den Anlaß, Rechnungen zum UV-Spektrum des Azets anzustellen[68]. Schon die zu diesem Zweck mit ab initio-Verfahren (STO-3G) optimierten Geometrien und Gesamtenergien von Cyclobutadien und Azacyclobutadien machen einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Systemen deutlich[69]. Vergleicht man die Energien der beiden Antiaromaten nicht wie üblich mit denen der offenkettigen Polyene, sondern mit denen der Spaltprodukte, so ist das Azacyclobutadien um 12.3 kcal/mol energiereicher als das System HCN + HC≡CH. Im Gegensatz dazu ist der Carbocyclus um 22.4 kcal/mol energieärmer als

zwei Moleküle Acetylen. Da für Cyclobutadien die langwellige Absorption bei 448 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang) aus Sym-



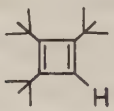
Gesamtenergien (STO-3G)

metriegründen verboten ist, kann nur der erlaubte $\sigma \rightarrow \pi^*$ Übergang bei 259 nm (f=0.005106) photochemisch wirksam werden. Die Photostabilität des Cyclobutadiens läßt sich so sehr gut verstehen. Anders dagegen beim Heterocyclus: In diesem Fall ist der langwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang bei 424 nm (f=0.000376) nicht verboten. Zusätzlich tritt noch der $n \rightarrow \pi^*$ Übergang bei 354 nm (f=0.000193) auf. Berücksichtigen wir die hohe Bildungstendenz der C≡N-Bindung bei der Orbitalsymmetrie-erlaubten Photospaltung des Azets, so wird verständlich, warum der photochemische Weg zur Erzeugung von Azacyclobutadien für spektroskopische Studien zum Scheitern verurteilt ist.

2 Cyclobutadien und Tetrahedran

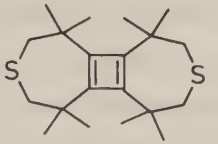
Die kinetische Stabilisierung reaktiver Spezies durch raumerfüllende Substituenten hat sich als fruchtbares Konzept herausgestellt[2]. Während drei tert-Butyl-Gruppen das

Cyclobutadien 3d immerhin NMR-spektroskopischen Studien bei Raumtemperatur zugänglich machen[35,36], geben die Ergebnisse von KREBS[37] Grund zu der Annahme, daß vier tert-Butyl-Gruppen die Dimerisierung des Cyclobutadiens 3c vollständig verhindern. Allerdings steht die Entschwefelung des



3d

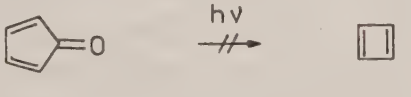
3c



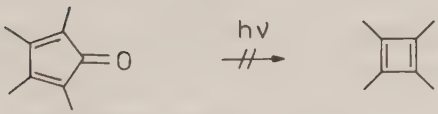
51

Derivates 51 noch ebenso aus wie die Alkylierung des Tri-tert-butylcyclobutadiens 3d.

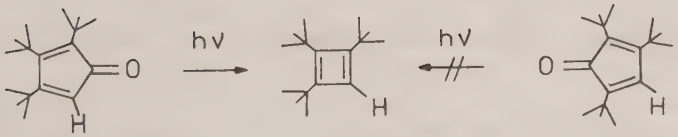
Neben der kinetischen Stabilisierung der Cyclobutadiene bewirkt die Anhäufung von tert-Butyl-Gruppen in den Cyclopentadienonen 5 offenbar eine besondere Photochemie dieser cyclischen Ketone. So erweisen sich neben dem unsubstitu-



5a 3a



5b 3b

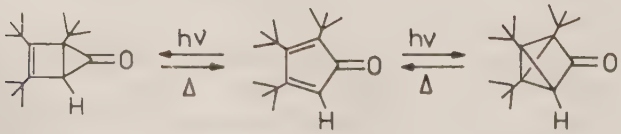


5d-R 3d 5d-F

ierten Cyclopentadienon 5a[70] auch methylierte Vertreter[60] als photostabil. Bei Raumtemperatur sind auch die beiden isomeren Tri-tert-butylcyclopentadienone 5d photostabil[39]. Im Gegensatz dazu läßt sich aus dem "richtigen Dienon" 5d-R bei tiefen Temperaturen glatt Kohlenmonoxid eliminieren und so das Tri-tert-butylcyclobutadien in sauberer Reaktion erhalten. Unverständlich bleibt jedoch die Photostabilität des isomeren "falschen Dienons" 5d-F in allen Temperaturbereichen. Um die Ursachen dieses unterschiedlichen photochemischen Verhaltens der Cyclopentadienone zu finden, haben wir die Photoreaktionen des "richtigen Dienons" eingehend studiert.

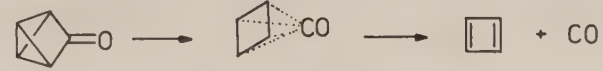
2.1 Photoreaktionen von 2,3,4-Tri-tert-butylcyclopentadienon ("richtiges Dienon")

Die ungewöhnliche photochemische temperaturabhängige Reaktionsbereitschaft des "richtigen Dienons" 5d-R läßt sich nur durch das Auftreten einer thermolabilen Zwischenstufe erklären[2,39,70]. Bisher konnte jedoch weder ein chemischer noch ein spektroskopischer Nachweis erbracht werden. Die Vorstellungen über die Struktur dieser Zwischenstufe sind daher rein intuitiv. Zwar wird der bicyclischen Struktur 52d-R der Vorrang eingeräumt, doch



52d-R 5d-R 53d-R

läßt sich das tricyclische Keton 53d-R nicht von vornherein ausschließen. STOHRER und HOFFMANN[72] halten auf Grund ihrer Rechnungen die "Rückgrat"-Bindung des Bicyclobutansystems in 53 für so labilisiert, daß der Bindungsbruch mit einer Aktivierungsenergie von nur 27.7 kcal/mol zu einem Cyclobutadien-Kohlenmonoxid-Komplex 54, der thermische Zerfall dieses äußerst labilen Komplexes[73,74] schließlich zum freien Cyclobutadien 3 führen soll.

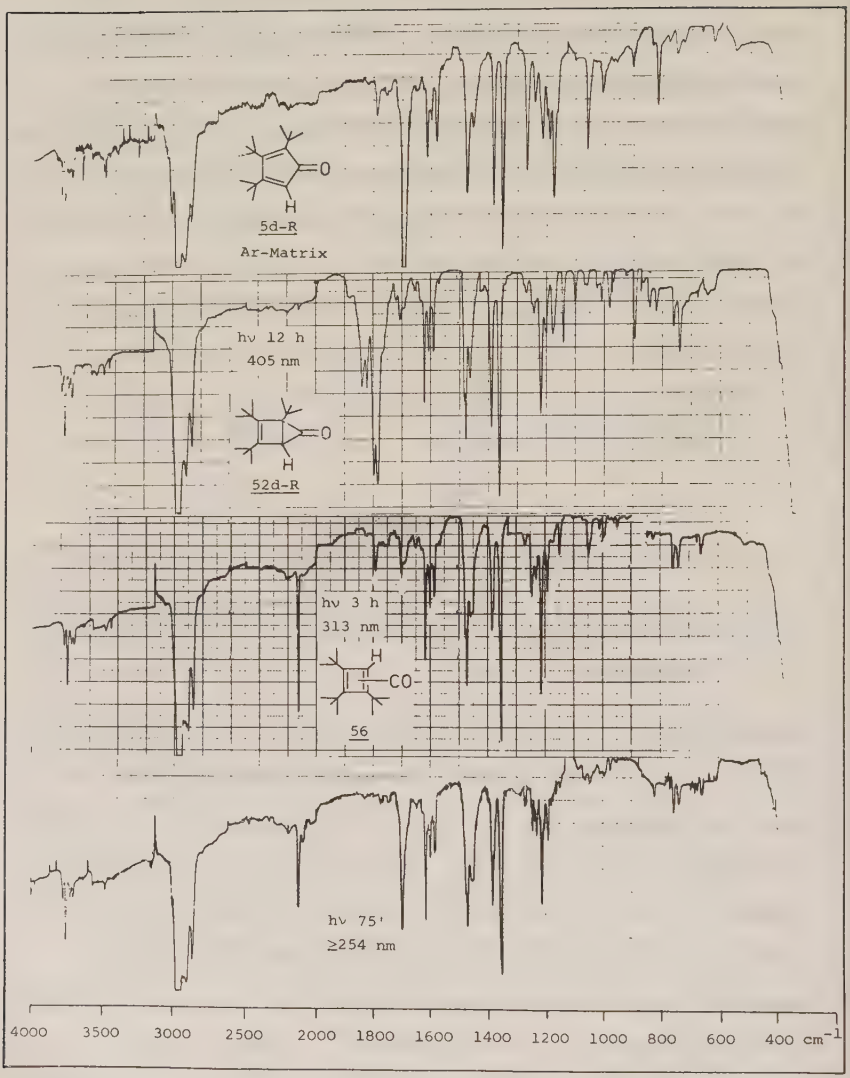


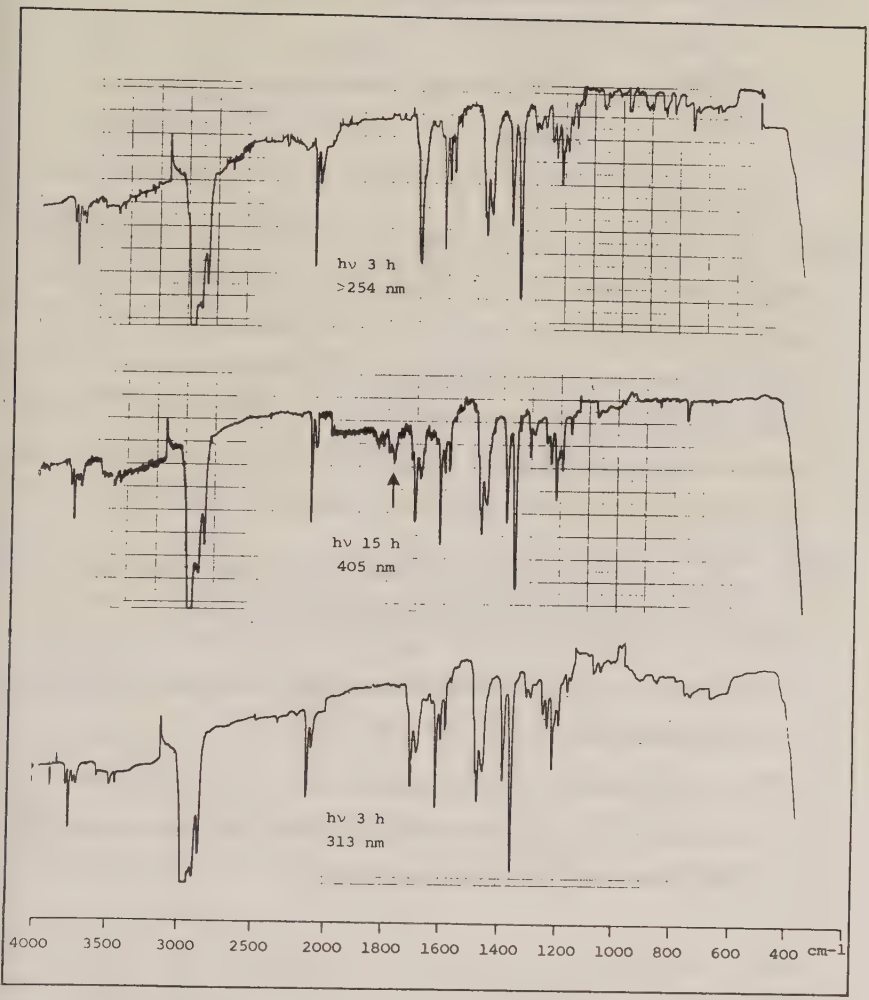
53 54 3

2.1.1 Bildung von 1,2,3-Tri-tert-butylbicyclo[2.1.0]pent-2-en-5-on

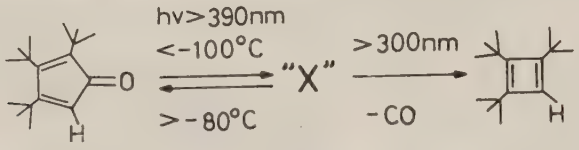
Bestrahlt man das richtige Dienon 5d-R*) bei Temperaturen unter -100°C in organischen Lösungsmitteln oder bei 10 K in einer Argon-Matrix mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 390$ nm, so beobachtet man schon mit bloßem Auge die völlige Entfärbung der vorher gelben Lösung bzw. Matrix. Das Infrarot-Spektrum des Photolysats zeigt nicht mehr die Carbonylbande der Ausgangsverbindung bei 1706 cm^{-1}, sondern eine neue Doppelbande bei 1797/1784 cm^{-1}. Erwärmen auf -60°C resultiert wieder in einer gelben Lösung mit den ursprüng-

*) Herrn Dipl.-Chem. W. SAUER und Herrn Dipl.-Chem. St. PFRIEM gilt mein Dank für Substanzproben von 5d-R.


5d-R
Ar-Matrix
hν 12 h
405 nm
52d-R
hν 3 h
313 nm
CO
56
hν 75'
≥254 nm
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm⁻¹


hν 3 h
>254 nm
hν 15 h
405 nm
hν 3 h
313 nm
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm-1

lichen IR-Absorptionen. Photolyse des thermolabilen Zwischenproduktes "X" bei kürzeren Wellenlängen ($\lambda \geq 300$ nm) liefert unter CO-Eliminierung wieder eine gelbe Lösung, die

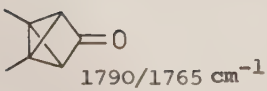


gelb 5d-R farblos 3d gelb

sich bei Raumtemperatur langsam, unter Sauerstoffeinwirkung jedoch rasch entfärbt. Das thermische Verhalten des Eliminierungsproduktes zeigt ebenso wie die Reaktion mit Sauerstoff die Bildung von Tri-tert-butylcyclobutadien an. Unter diesen Belichtungsbedingungen läßt sich offenbar die lange gesuchte Zwischenstufe auf dem Weg vom Cyclopentadienon zum Cyclobutadien erzeugen und spektroskopisch nachweisen.

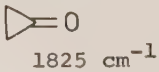
Die Analyse des IR-Spektrums favorisiert aus folgenden Gründen die tricyclische Struktur 53d-R für "X":

1. Das gleich strukturierte Keton 53e[75] zeigt eine Doppelbande bei 1790/1765 cm^{-1}[60].
2. Für das Hausenon 52d-R erwarten wir eine Carbonylfrequenz, die noch höher als die der Cyclopropanone 55 (1815-1850 cm^{-1}) liegen sollte.



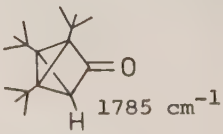
1790/1765 cm^{-1}

53e



1825 cm^{-1}

55



1785 cm^{-1}

53d-R

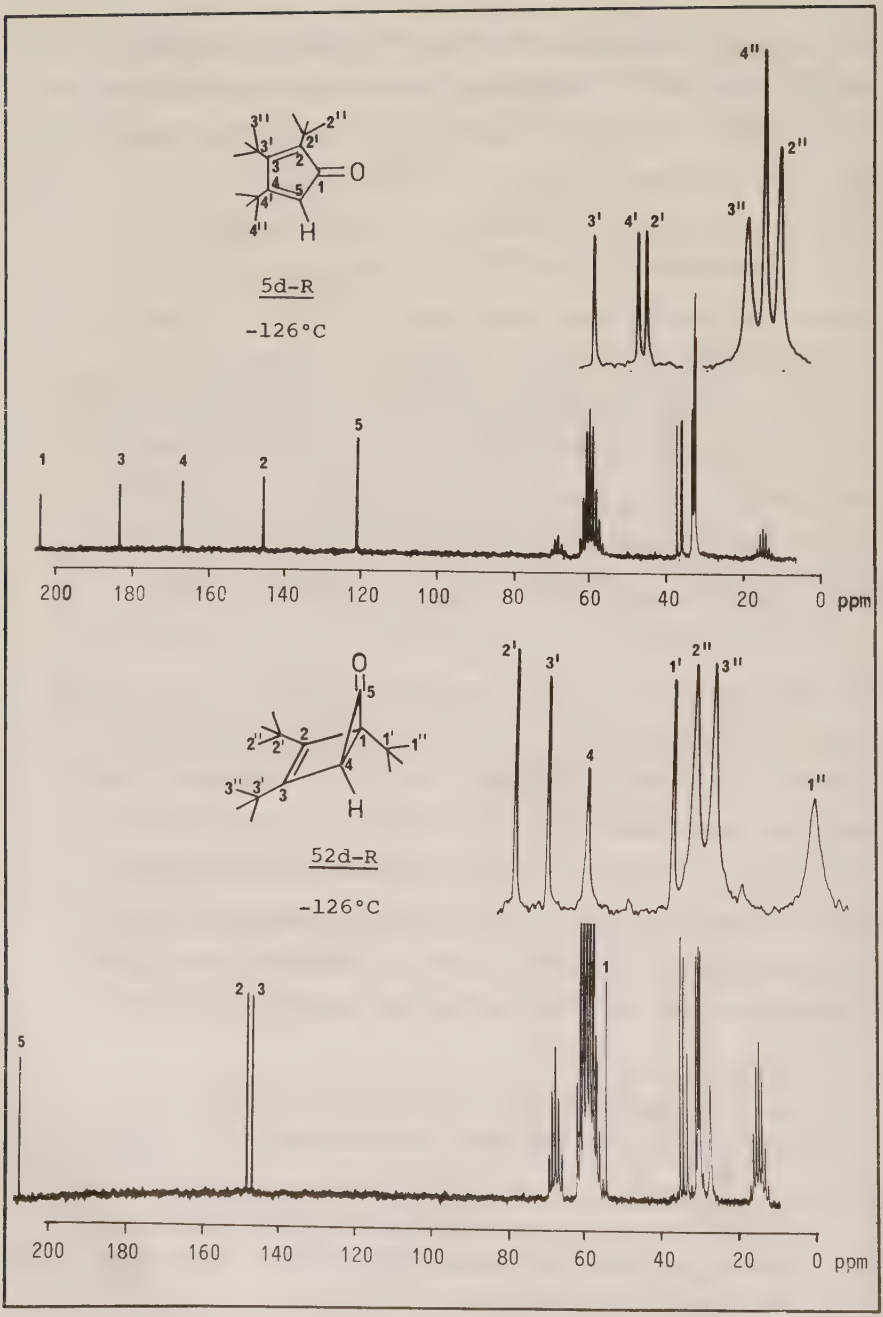
Der Vergleich der spektralen Daten*) einer von MASAMUNE und Mitarbeitern[77] unabhängig synthetisierten authentischen Probe von 53d-R, die sogar bei Raumtemperatur stabil ist, zeigt eindeutig, daß es sich bei "X" nicht um den Tricyclus 53d-R handeln kann. Mit Hilfe der Tieftemperatur-^{13}C-NMR-Spektroskopie**) läßt sich schließlich eine eindeutige Strukturzuordnung für "X" treffen. Während für das Ausgangscyclopentadienon 5d-R fünf sp^2-hybridisierte C-Atome deutlich voneinander getrennt beobachtet werden[78], darf das bicyclische Keton 52 nur drei Signale in dem betreffenden Bereich zeigen. Für den Carbonyl-Kohlenstoff des Tricyclus 53d-R gibt MASAMUNE[77] eine chemische Verschiebung von δ = 190.69 ($CDCl_3$) als einziges Signal oberhalb 100 ppm an.

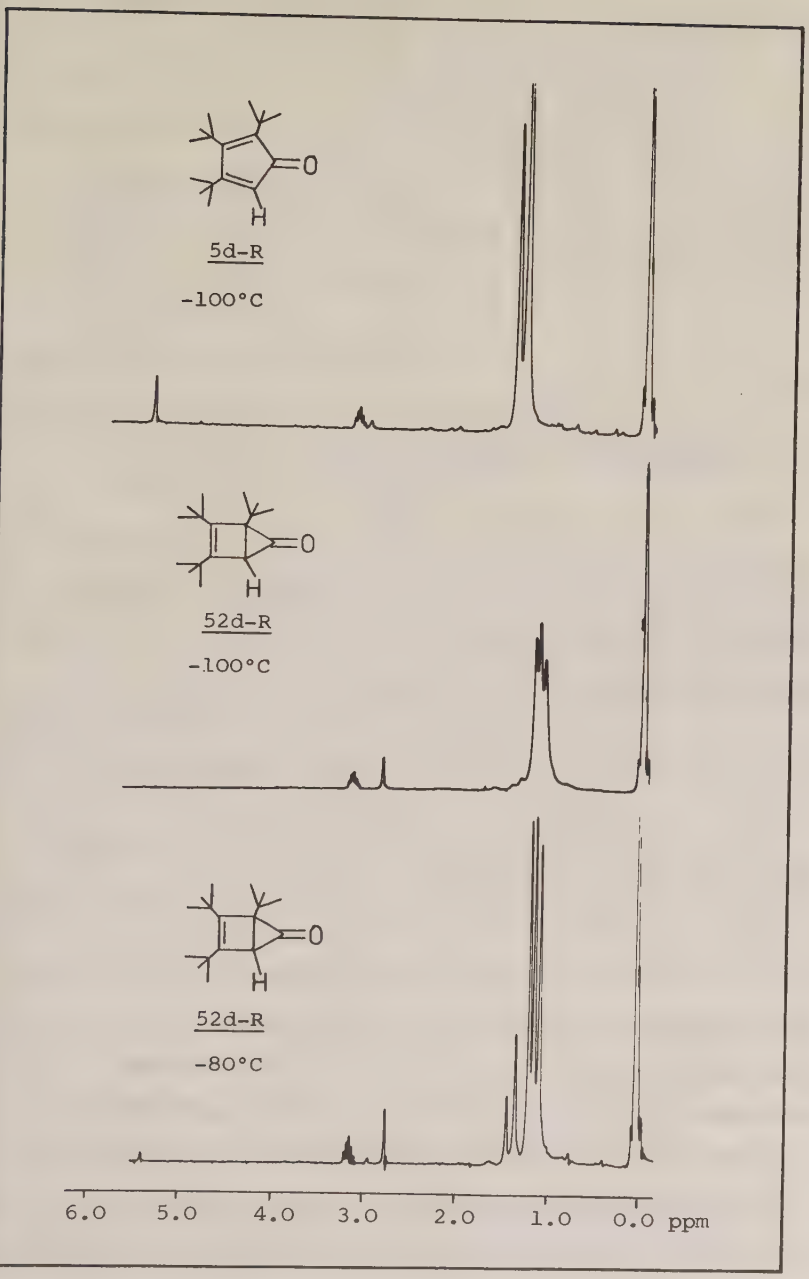
Die Bestrahlung der gelben Lösung des richtigen Dienons 5d-R gibt auch in einem Gemisch aus perdeuteriertem Dimethylether und Ethylmethylether bei -140°C bei Verwendung langwelliger Strahlungsquellen ($\lambda \geq 390$ nm) eine farblose Lösung, aus der langsam farblose Nadeln auskristallisieren. Die Löslichkeit von "X" ist in diesem Lösungsmittelsystem bei -125°C noch ausreichend hoch, um die spektralen Daten aufzunehmen. Im olefinischen Bereich erhält man die nur mit

---

*) Prof. S. MASAMUNE danken wir für die Überlassung der spektralen Daten und einer Vergleichsprobe von 53d-R.

**) Die Tieftemperatur-NMR-Spektren wurden von Herrn Priv.-Doz. Dr. R. MATUSCH, Inst. für Pharmazeutische Chemie, Universität Marburg, aufgenommen. Wir sind ihm hierzu zu großem Dank verpflichtet.

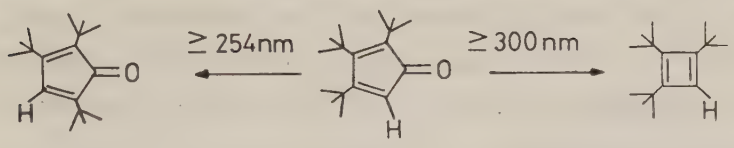

5d-R
-126°C
1
3
4
2
5
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0 ppm
52d-R
-126°C
2
3
5
1
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0 ppm


O
H
5d-R
-100°C
O
H
52d-R
-100°C
O
H
52d-R
-80°C
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
ppm

der Hausenon-Struktur 52 zu vereinbarenden drei Signale mit chemischen Verschiebungen (TMS als int. Standard) von δ = 206.97 (C 5, ^2J = 2.0 Hz), 147.64 (C 2), 146.28 (C 3). Die Brückenkopfatome erscheinen bei δ = 54.25 (C 1) und 33.36 (C 4, ^1J = 183.7 Hz). Die quartären C-Atome der tert-Butyl-Gruppen absorbieren bei δ = 35.24 (C 2'), 34.39 (C 3'), 31.15 (C 1'), die Methyl-C bei δ = 30.58 (C 2''), 30.09 (C 3''), 27.45 (C 1''). Auch das Protonenspektrum zeigt bei -100°C - der besseren Löslichkeit wegen in einem Gemisch aus Dimethylether-D_6 und Methylcyclohexan-D_{14} aufgenommen - ein charakteristisches Singulett bei δ = 2.85 (1 H), während die Signale der tert-Butyl-Gruppen bei δ = 1.20, 1.15 und 1.10 (27 H) nur wenig Aussagekraft bezüglich der Struktur besitzen. Erwärmen der Probe auf -90°C zeigt durch Signale bei δ = 5.41, 1.42 und 1.33 die thermische Rückbildung des Ausgangsdienons 5d-R an, die bei -80°C mit einer Halbwertszeit von etwa 40 Minuten abläuft. Verfolgt man die Photolyse des farblosen Photoisomeren von 5d-R mit Licht kürzerer Wellenlänge ($\lambda \geq 300$ nm) ebenfalls NMR-spektroskopisch, so erhält man das bekannte[35,36,39] Spektrum des Tri-tert-butylcyclobutadiens 3d.

Bestrahlt man das Ausgangscyclopentadienon 5d-R von Anfang an mit Licht einer Hg-Höchstdrucklampe oberhalb 300 nm bei tiefen Temperaturen, so läßt sich als einziges Produkt das gewünschte Cyclobutadien 3d nachweisen. Photolysiert man jedoch mit einer Hg-Niederdrucklampe ($\lambda \geq 254$ nm), so erhält man neben dem Cyclobutadien auch noch das völlig photostabile, isomere 2,3,5-Tri-tert-butylcyclopentadienon

5d-F ("falsches Dienon"). Um die Herkunft des "falschen Dienons" zu klären, haben wir sowohl 5d-R als auch den Tricyclus 53d-R unter verschiedenen Bedingungen in einer Ar-Matrix photolysiert (siehe folgende Abschnitte).



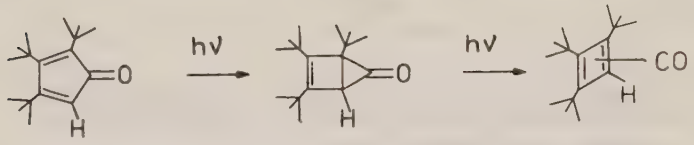
5d-F 5d-R 3d

2.1.2 Bildung eines Assoziates aus Tri-tert-butylcyclobutadien und Kohlenmonoxid

Da sich bei den präparativen Belichtungen und Kernresonanz-Untersuchungen der Photolyse von Tri-tert-butylcyclopentadienon 5d-R[39,79] nur die beiden Cyclopentadienone 5d-R und 5d-F sowie Tri-tert-butylcyclobutadien 3d nachweisen lassen, haben wir versucht, weitere Zwischenstufen mit Hilfe der Matrix-Isolier-Spektroskopie zu charakterisieren.

Die Photolyse des richtigen Dienons 5d-R in einer Argon-Matrix bei 10 K mit Licht oberhalb 300 nm liefert über den Bicyclus 52d-R das Tri-tert-butylcyclobutadien 3d zwangsläufig in engem Kontakt mit dem abgespaltenen Kohlenmonoxid. Während reines CO unter gleichen Bedingungen eine scharfe Absorption bei 2135 cm^{-1} zeigt, erhält man aus dem Cyclopentadienon das Kohlenmonoxid mit einer Bande bei 2127 cm^{-1}, die nur eine Schulter bei 2135 cm^{-1} aufweist. Das Cyclobutadien zeigt neben den tert-Butyl-Gruppen-Schwingungen (1484/1478, 1465, 1389, 1359 cm^{-1}) eine

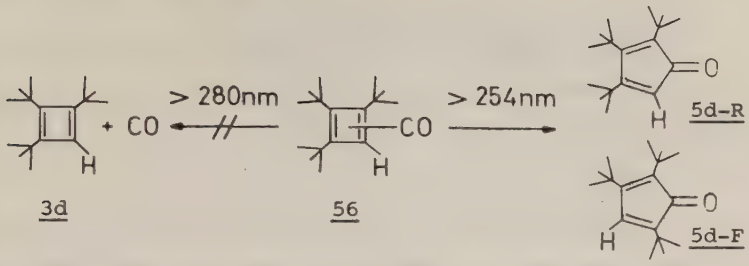
charakteristische Bandengruppe (1251, 1237, 1197 cm^{-1}) mit einem sehr intensiven Signal bei 1220 cm^{-1}. Da Cyclobutadien mit geeigneten Acceptormolekülen Charge-Transfer-Komplexe bilden kann[80,81], und auch eine Wechselwirkung zwischen CO_2 und dem unsubstituierten Grundkörper 3 möglich ist[27,28,82], liegt es nahe, diese Bandenverschiebung der CO-Bande durch Bildung eines Assoziats aus Kohlenmonoxid und Cyclobutadien zu erklären. Es ist aber zweifel-



5d-R 52d-R 56

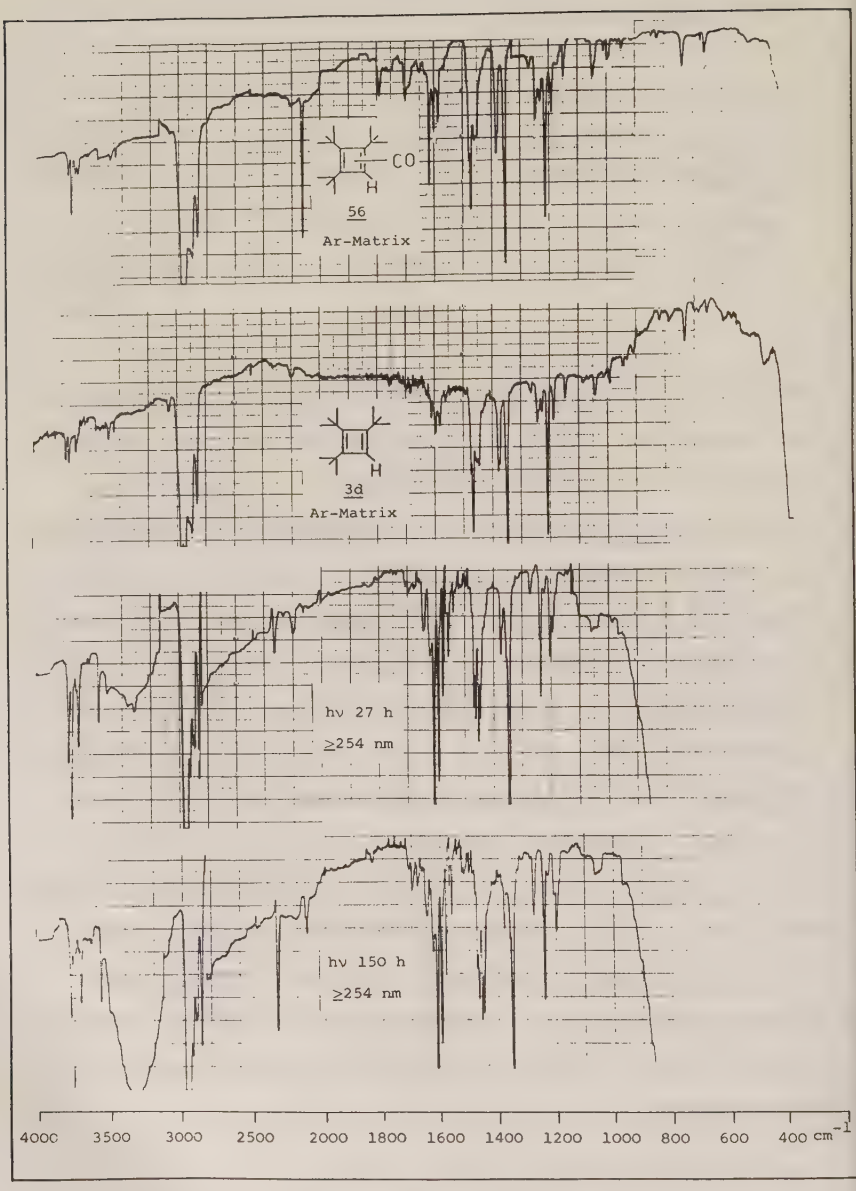
haft, ob es sich hierbei tatsächlich um die experimentelle Realisierung des von den Theoretikern[72-74] berechneten Komplexes 54 handelt, sollte die geforderte Verschiebung der CO-Frequenz mit 243 cm^{-1}[73] doch wesentlich größer sein als die tatsächlich beobachtete von nur 8 cm^{-1}. Photochemisch läßt sich das CO nicht aus dem Wechselwirkungsbereich des Cyclobutadiens entfernen; die Labilität des Assoziates zeigt sich jedoch sofort bei geringfügiger Temperaturerhöhung. Erwärmt man die Argon-Matrix auf den Erweichungspunkt von 35 K, so verschwindet die Bande bei 2127 cm^{-1} zugunsten der Absorption von freiem CO bei 2135 cm^{-1}. Während die langwellige Bestrahlung ($\lambda \geq 280$ nm) das IR-Spektrum des "Komplexes" unverändert läßt, liefert die kurzwellige Bestrahlung ($\lambda \geq 254$ nm) mit einer Hg-Niederdrucklampe überraschenderweise zunächst das Ausgangsdienon 5d-R zurück. Erst bei längerer Be-

lichtung werden auch die Banden des falschen Cyclopentadienons 5d-F sichtbar.



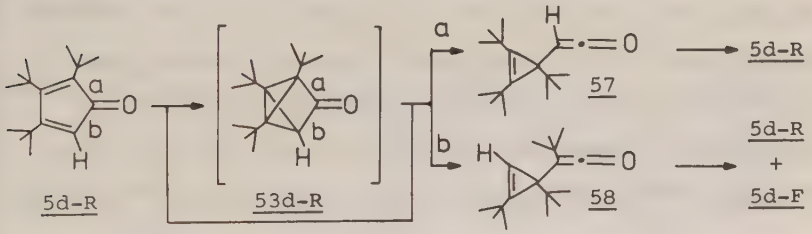
3d 56 5d-R 5d-F

Der Einfluß der Kohlenmonoxid-Fixierung auf die Banden des Cyclobutadiens selbst läßt sich abschätzen, wenn man das IR-Spektrum des freien Cyclobutadiens mit dem des assoziierten vergleicht. Zu diesem Zweck haben wir das Dienon 5d-R nach der Methode von SAUER[79] in einem Gemisch aus Propan und Neopentan bei tiefen Temperaturen in präparativem Maßstab langwellig bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -130°C kann man reines Cyclobutadien 3d isolieren, das sich aus einer geeigneten Apparatur bei -25°C mit Argon als Matrix kondensieren läßt. Das so zu erhaltende IR-Spektrum von reinem, CO-freiem Cyclobutadien in Ar ist bis auf die fehlende CO-Absorption mit dem des direkt aus dem Cyclopentadienon erhältlichen Assoziats identisch. Dieser Befund spricht ebenso wie die geringe Bandenverschiebung der CO-Absorption für eine nur schwache Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxid und Tri-tert-butylcyclobutadien.


CO
H
56
Ar-Matrix
H
3a
Ar-Matrix
hν 27 h
≥254 nm
hν 150 h
≥254 nm
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400 cm⁻¹

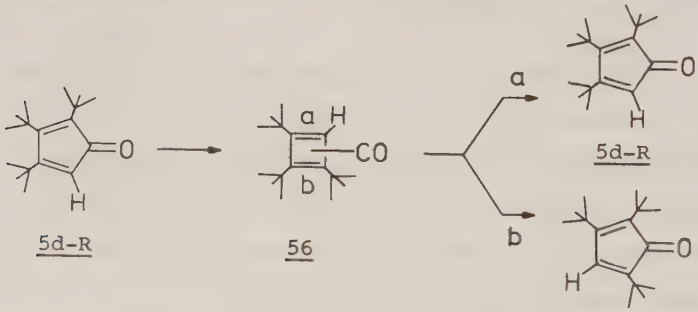
2.1.3 Bildung des "falschen Dienons" 2,3,5-Tri-tert-butylcyclopentadienon

Bei kurzzeitiger Bestrahlung des "richtigen Dienons" 5d-R mit dem kurzwelligen Licht der Hg-Niederdrucklampe ($\lambda \geq 254$ nm) hat schon HARTAN[70] schwache Banden im Bereich von 2100 - 2150 cm^{-1} gefunden, die bei längerer Belichtung wieder verschwinden. Auch bei unseren Experimenten ist bei 2105 cm^{-1} eine schwache Absorption aufgetreten, die wir in Analogie zu den Ergebnissen von REISENAUER[60] den Cyclopropenylketenen 57 und 58 zuordnen wollen. Da die Konzentration an diesen Ketenen



relativ gering ist, können wir aus dem Photolyseverlauf nicht mit Sicherheit ablesen, ob die Ketene direkt durch α-Spaltung aus dem Cyclopentadienon 5d-R entstehen oder aber über die in anderem Zusammenhang schon diskutierte tricyclische Zwischenstufe 53d-R. Die Rückbildung der Cyclopentadienon-Einheit aus den Ketenen erlaubt, ausgehend von dem asymmetrischen Keten 58 die Entstehung des falschen Dienons 5d-F. Gleichzeitig laufen aber auch noch andere Photoreaktionen ab, so daß alternative Erklärungen ebenfalls möglich sind.

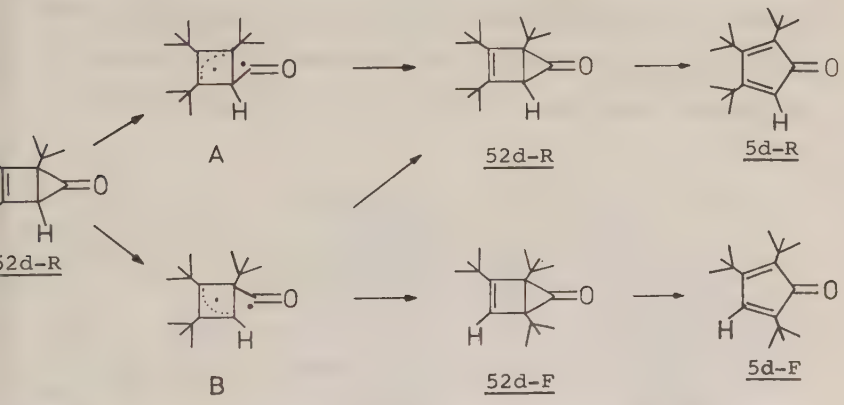
Die Belichtung erfolgt bei Verwendung der Niederdrucklampen nicht mit monochromatischer Strahlung. Vielmehr enthält die Lichtquelle auch Anteile aus dem langwelligen Teil des Spektrums. Wir müssen daher die oben beschriebene Bildung des Bicyclopentenons 52 ebenso berücksichtigen wie die des Cyclobutadien-CO-Komplexes 56. Aus beiden Strukturen läßt sich ebenfalls zwanglos die Isomerisierung zum falschen Cyclopentadienon 5d-F erklären. Zwar scheint die Addition des Kohlenmonoxids an Cyclobutadien zunächst zum richtigen Dienon zu führen, aus dem dann in einer Folgereaktion das falsche Dienon gebildet wird, doch ist auch eine andere Erklärung möglich: Die CO-Addition erfolgt aus sterischen Gründen sicherlich bevorzugt an der weniger abgeschirmten, nur einfach substituierten Doppelbindung des Cyclobutadiens (a). Dieser Reaktionsweg liefert jedoch nur das Ausgangsmaterial 5d-R zurück. Erst die langsamer ablaufende Addition an die mit zwei tert-Butyl-Gruppen



5d-R 56 5d-R 5d-F

substituierte Doppelbindung (b) führt zum falschen Dienon 5d-F. Da die Bildung des Hausenons 52 viel langsamer erfolgt als die Spaltung zum CO-Komplex, kann man nicht erwarten, unter diesen Bedingungen die Banden von 52 zu beobachten.

Während wir bisher nur die vollständige Ablösung von Kohlenmonoxid aus dem Hausenon betrachtet haben, ist auch ein stufenweiser Reaktionsablauf möglich. Die beiden Diradikale A und B haben die Möglichkeit, wieder zu den entsprechenden Hausenonen zu rekombinieren. Während die Rekombination zum richtigen Hausenon 52d-R zu keiner Veränderung des IR-Spektrums führt, liefert das Stellungsisomere 52d-F das falsche Dienon 5d-F.

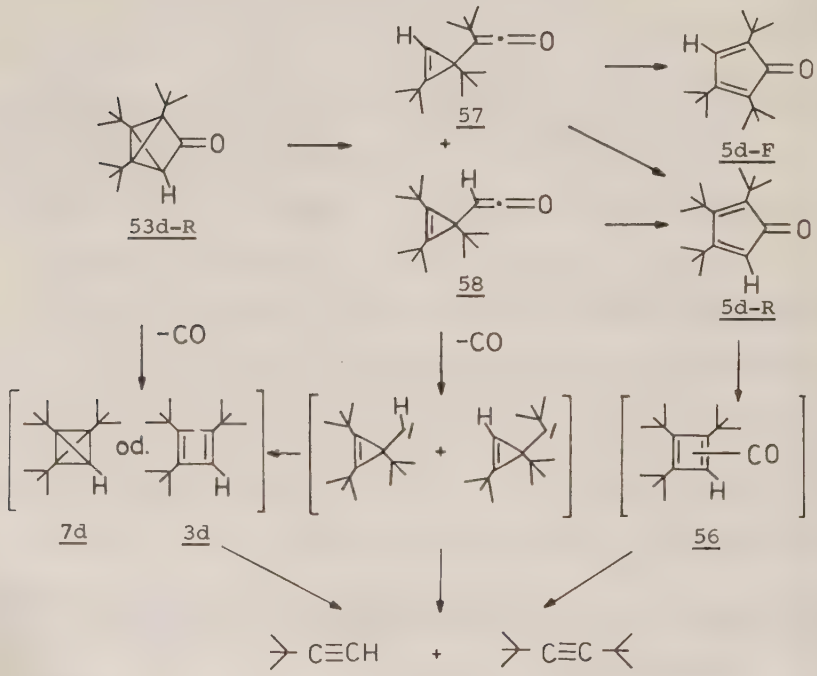


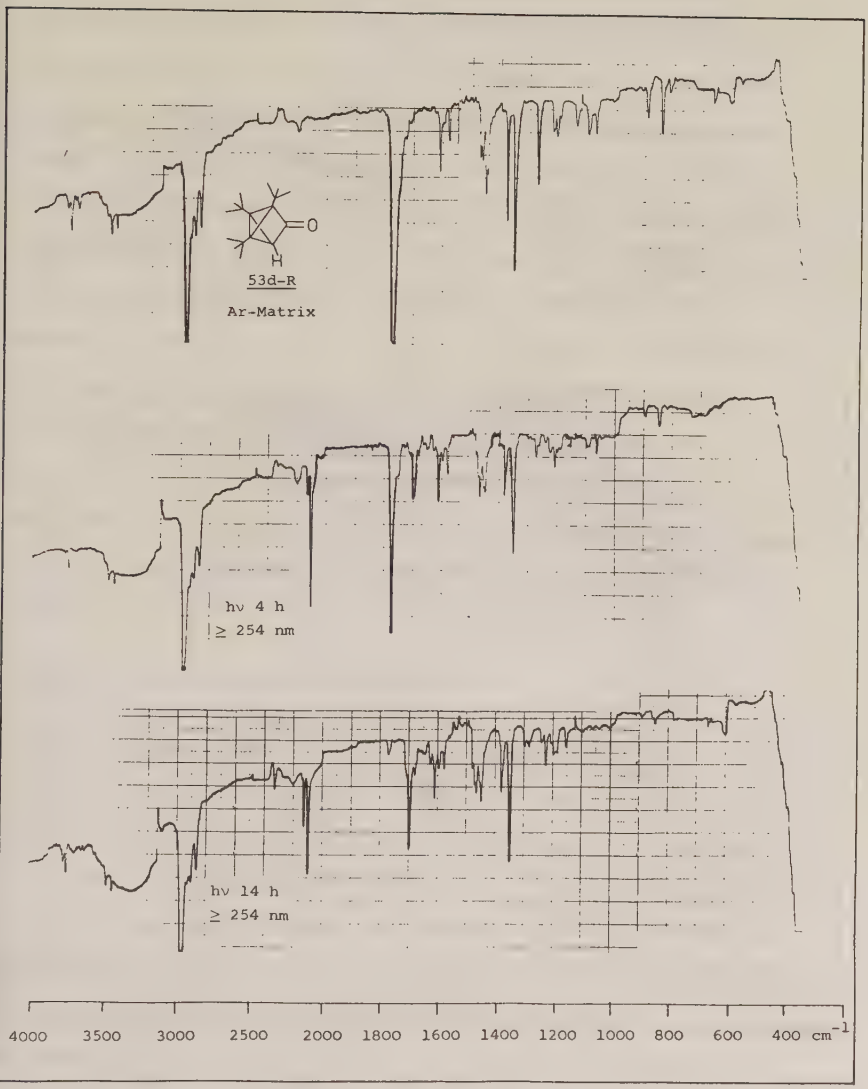
Eine Unterscheidung zwischen diesen verschiedenen Isomerisierungsmöglichkeiten wäre nur mit Hilfe aufwendiger Markierungsexperimente in Verbindung mit detaillierten kinetischen Studien zu treffen. Um wenigstens die Hypothese zu prüfen, ob der Tricyclus 53d-R eine Rolle bei der Isomerisierung spielt, haben wir - wie nachstehend beschrieben - dieses Keton den gleichen Photolysebedingungen unterworfen.

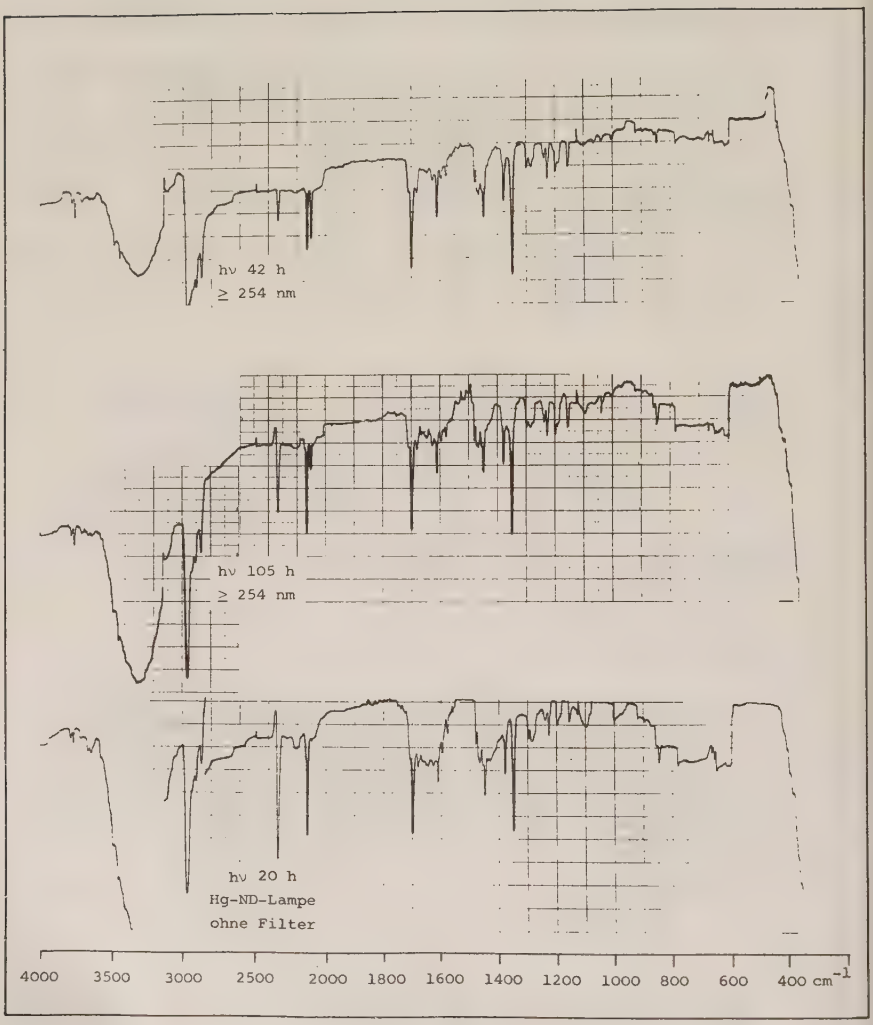
2.1.4 Photolyse von 1,2,5-Tri-tert-butyltricyclo[2.1.0.$0^{2,5}$]-pentan-3-on

Das tricyclische Keton 53d-R zeigt in der Argon-Matrix bei 10 k eine Carbonylbande bei 1785 cm^{-1}. Langwellige Be-

strahlung (313 nm, monochromatisch) verändert das IR-Spektrum noch nicht. Erst mit dem Licht der Niederdrucklampe ($\lambda \geq 254$ nm) finden offenbar komplexe Veränderungen in der Molekülstruktur statt. Die intensive Bande bei 2105 cm^{-1} zeigt als Hauptreaktion die Ringöffnung zu den beiden möglichen Ketenen an. Ob nur ein Keten gebildet wird, kann aus den vorliegenden Daten nicht zweifelsfrei geschlossen werden, da entsprechende Vergleichsspektren fehlen. Die schwache Bande bei 2135 cm^{-1} beweist die Bildung von freiem Kohlenmonoxid. Außerdem beobachten wir eine Doppelbande bei 1709/1706 cm^{-1}, die zu den beiden




O
H
53d-R
Ar-Matrix
hν 4 h
≥ 254 nm
hν 14 h
≥ 254 nm
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400 cm-1


hν 42 h
≥ 254 nm
hν 105 h
≥ 254 nm
hν 20 h
Hg-ND-Lampe
ohne Filter
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400 cm-1

Cyclopentadienonen 5d-R und 5d-F gehört. Im weiteren Verlauf der Photolyse nimmt die Ketenbande deutlich rascher ab, als die CO-Bande zunimmt. Gleichzeitig wird die Carbonylbande intensiver und schärfer und bildet schließlich eine schmale Bande bei 1711 cm^{-1} ("falsches Dienon") aus. Das anfängliche Auftreten der CO-Absorption legt in Verbindung mit dem nur sehr langsamen Anwachsen dieses Signals den Schluß nahe, daß auch aus dem Tricyclus selbst Kohlenmonoxid eliminiert wird. Allerdings kann aus dem Fehlen der Cyclobutadien-Bandengruppe nur bedingt gefolgert werden, daß bei dieser Eliminierung ein Tetrahedran 7d gebildet würde. Bei dem langsamen Verlauf der Belichtung (die Ketene 57 und/oder 58 sind erst nach 120 Stunden umgesetzt) kann man mit den Cyclobutadienbanden nicht mehr rechnen. Das Endspektrum läßt sich schließlich aus den Banden von CO, falschem Dienon 5d-F, Di-tert-butylacetylen und tert-Butylacetylen zusammensetzen.

2.1.5 Diskussion der Ergebnisse

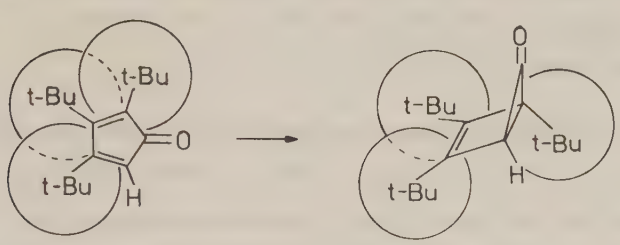
Weder die Variation der verwendeten Strahlungsquellen noch die Belichtung bei verschiedenen Temperaturen lassen bei dem falschen Cyclopentadienon 5d-F einen Photoumsatz erkennen. Völlig anders verhält sich dagegen das richtige Dienon 5d-R. Zwar erweist es sich bei Raumtemperatur als ebenfalls photostabil, doch bringt die Photolyse bei Temperaturen unterhalb -100°C eine Fülle von komplizierten Veränderungen ans Licht. Strahlt man nur in das langwellige Absorptionsmaximum des Cyclopentadienons (420 nm) ein, so

entsteht quantitativ der erste Vertreter eines Bicyclo-[2.1.0]pentenons. Die Strukturzuordnung ist durch die Analyse der IR-Daten allein nicht möglich. So spricht die Carbonylfrequenz mit 1797/1784 cm^{-1} eher für ein 4-Ring- als ein 3-Ring-Keton und favorisiert so ein tricyclisches Gerüst für die Zwischenstufe. Die beiden Resonanzen der olefinischen Kohlenstoff-Atome im ^{13}C-Spektrum belegen jedoch eindeutig die bicyclische Struktur. Auch die Thermolabilität ($t_{1/2} \approx$ 40 Minuten bei -80°C) dieser Zwischenstufe steht in krassem Gegensatz zu der Stabilität der anderen, bei Raumtemperaturen faßbaren Tricyclopentanone.

Die Bildung des Hausenons erfolgt wegen des geringen Absorptionskoeffizienten des Cyclopentadienons oberhalb 400 nm sehr langsam. Die CO-Eliminierung aus dem Bicyclopentenon gelingt dagegen mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 300$ nm so leicht, daß bei einer polychromatischen Belichtung des richtigen Dienons mit $\lambda \geq 300$ nm das Hausenon nicht nachweisbar ist. Wegen der bei Raumtemperatur sehr schnellen thermischen Rückreaktion des Bicyclus zum Monocyclus läßt sich unter diesen Bedingungen kein Photoumsatz erzielen. Die Cyclobutadien-Bildung aus dem Dienon 5d-R bei Raumtemperatur ist einem Zweiphotonen-Prozeß sehr ähnlich und deshalb sehr unwahrscheinlich.

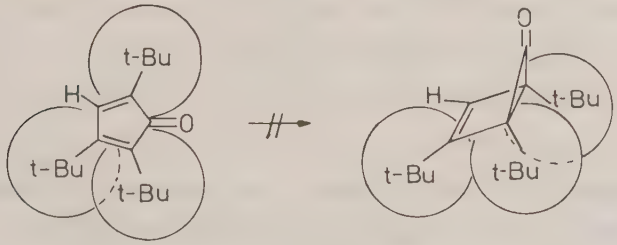
Wie kann man nun das unterschiedliche photochemische Verhalten der beiden Tri-tert-butylcyclopentadienone verstehen? Modelle zeigen, daß die tert-Butyl-Gruppe in 3-Position des richtigen Dienons 5d-R durch die beiden

benachbarten Substituenten sehr stark behindert wird. Erst der photochemisch erlaubte disrotatorische Ringschluß des Butadiensystems zum Cyclobuten gestattet den Übergang der ekliptischen Anordnung der drei tert-Butyl-Gruppen in 5d-R in die teilweise gestaffelte im Hausenon 52d-R. Die Er-



5d-R 52d-R

höhung der Ringspannung wird offenbar durch den Gewinn an verminderter Van-der-Waals-Abstoßung überkompensiert. Die Erhöhung der Temperatur auf über -80°C reicht allerdings schon aus, um in einer thermisch verbotenen Reaktion wieder das Ausgangsdienon 5d-R zu bilden. Beim isomeren 2,3,5-Tri-tert-butylcyclopentadienen 5d-F fehlt dagegen dieser sterische Beschleuniger für die Isomerisierung zum bicyclischen Keton 52d-F. Im Gegenteil, die dann wirksam werdende Abstoßung der tert-Butyl-Gruppen in



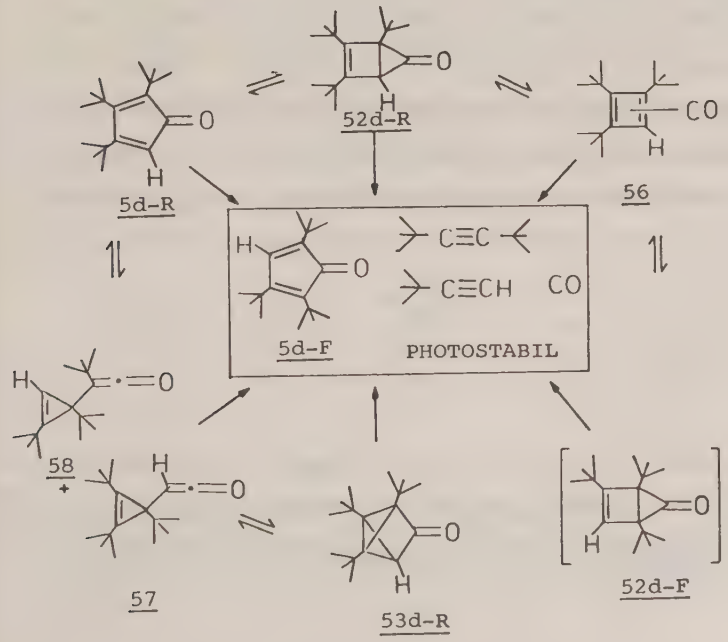
5d-F 52d-F

2- und 5-Stellung vermindert die Tendenz zur Ausbildung des gespannten Bicyclopentenon-Systems noch zusätzlich. Es muß jedoch noch Spekulation bleiben, ob die entscheidende Erniedrigung der Aktivierungsbarriere bei der Isomerisierung vom Monocyclus zum Bicyclus durch die drei benachbarten tert-Butyl-Gruppen oder den in 5-Stellung fehlenden Substituenten bewirkt wird.

Bestrahlung des richtigen Dienons 5d-R führt unter Matrix-Bedingungen (Ar, 10 K, $\lambda \geq 300$ nm) zur lockeren Assoziierung von CO mit Cyclobutadien. Die Wechselwirkung der beiden Teilchen ist offensichtlich wesentlich geringer als von den Theoretikern vorausgesagt, da sich lediglich in der CO-Absorption eine Banden-Verschiebung von nur 8 cm^{-1} belegen läßt. Allerdings ist der Einfluß groß genug, um bei Bestrahlung mit kurzen Wellenlängen ($\lambda \geq 254$ nm) das Kohlenmonoxid wieder photochemisch an das Cyclobutadien zu addieren. Unter diesen Belichtungsbedingungen entsteht außerdem auf nicht eindeutig geklärte Weise das falsche Dienon 5d-F. Während aus dem Cyclopentadienon nur eine kleine Menge der Ketene 57 und 58 beobachtet wird, treten diese Spezies bei der Photolyse des Tricyclopentanons 53d-R als Hauptprodukte auf. Es ist völlig offen, ob beide Ketene oder nur eines von beiden gebildet wird. Bei der Vielzahl der möglichen Einflüsse ist eine Antwort ohne NMR-spektroskopische Daten nicht möglich. Da uns nur 3 mg Substanz zur Verfügung standen, konnten weiterführende Untersuchungen zu dieser Frage nicht durchgeführt werden. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Photolyse des

Tricyclus gibt außerdem Hinweise auf die direkte CO-Eliminierung. Da diese Reaktion nur einen Teil des gesamten photochemischen Geschehens ausmacht, müssen wir auch hier die Antwort auf die Frage nach eventuell gebildetem Tetrahedran vorläufig schuldig bleiben.

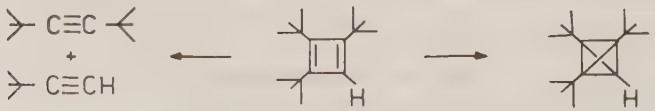
Die Herkunft des falschen Cyclopentadienons bei Photolysen der Ketone läßt sich durch verschiedene, sich gegenseitig ergänzende Mechanismen erklären. Ein Teilproblem liegt in den Bindungsverhältnissen des CO bei der Isomerisierung begründet: Entfernt es sich soweit von der C_4-Einheit wie in dem Cyclobutadien-Assoziat, oder besteht immer noch wenigstens eine σ-Bindung zu dem Restmolekül? Die zweite Frage ist: Wie sehen die Bindungsverhältnisse im C_4-Teil bei Vorliegen der σ-Bindung aus? Unsere experi-



mentellen Ergebnisse zeigen, daß durch Photolyse des richtigen Cyclopentadienons oder des Tricyclopentanons ein Karussel von Photo-Isomerisierungen in Bewegung gesetzt werden kann, in dem die verschiedensten Strukturen mitspielen, und das erst dann zum Stehen kommt, wenn photostabile Produkte wie das falsche Dienon, Di-tert-butylacetylen und tert-Butylacetylen gebildet werden. Für jeden dieser möglichen Wege zum falschen Dienon 5d-F können plausible Argumente angeführt werden. Durch das Experiment können wir keine der angedeuteten Mechanismen ausschließen, sondern nehmen an, daß das falsche Dienon über verschiedene Reaktionswege gebildet wird.

2.2 Photoreaktionen von Tri-tert-butylcyclobutadien

Die oben beschriebenen Versuche zeigen, daß in einer Argon-Matrix aus dem Cyclopentadienon 5d-R gebildetes Cyclobutadien das Spaltprodukt CO wieder einfängt und zumindest teilweise das Ausgangsmaterial zurückliefert. Die Versuchsbedingungen sind daher nicht geeignet, um die Photochemie des Cyclobutadiens bezüglich der Isomerisierung zu Tetraheran oder der Spaltung in Acetylene zu



3d 7d

untersuchen. Da wir erst jetzt wissen, daß die von SAUER[79] in seinen präparativen Belichtungen verwendeten Strahlungsquellen außer der angegebenen Wellenlänge von

410 nm auch noch Licht höherer Energie emittieren*), müssen einige der dort gezogenen Schluβfolgerungen revidiert werden. Will man die photochemische Isomerisierung von Cyclobutadien zu Tetrahedran untersuchen, so muβ zuvor das Kohlenmonoxid aus dem Einfangbereich des Cyclobutadiens entfernt werden. Dieses Problem läβt sich auf zwei verschiedenen Wegen lösen:

1. Cyclobutadien wird bei genügend tiefer Temperatur vom Lösungsmittel befreit, im Argonstrom aufgedampft, in der Edelgas-Matrix eingefroren und photolysiert.

2. Belichtungen des Cyclopentadienons werden bei so hoher Temperatur (-130°C) durchgeführt, daβ die erforderliche Hausenon-Zwischenstufe zwar noch gebildet wird, aber das eliminierte Kohlenmonoxid vom Cyclobutadien wegdiffundieren kann. Gegebenenfalls kann die Lösung vor der Weiterreaktion noch entgast werden.

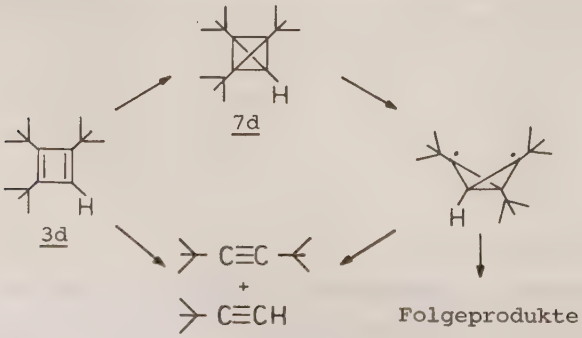
Der erste Vorschlag eignet sich besonders für IR-spektroskopische Untersuchungen, während die zweite Methode besseren Erfolg bei UV- und NMR-Messungen verspricht.

---

*) Herrn Dr. H. SCHREIBER, FB Physik. Chemie, Universität Marburg, danke ich für die Unterstützung bei der Aufnahme der Emissionsspektren der Hg-Niederdrucklampen.

2.2.1 Belichtung von Tri-tert-butylcyclobutadien in einer Argon-Matrix

In Argon isoliertes, Kohlenmonoxid-freies Tri-tert-butylcyclobutadien 3d zeigt neben den üblichen tert-Butyl-Gruppen-Banden nur eine Absorption bei 3075 cm^{-1} und die aus drei schwachen und einer intensiven Bande bei 1220 cm^{-1} zusammengesetzte Signalgruppe. Die langwellige Belichtung ($\lambda \geq 280$ nm) läßt auch nach tagelanger Photolyse das IR-Spektrum unverändert. Erst die energiereichere Bestrahlung mit Hg-Niederdrucklampen ($\lambda \geq 254$ nm) führt langsam zu einer Abnahme der Cyclobutadienbanden. Während sich die tert-Butyl-Gruppen-Signale bei 1251, 1258, 1389 und 1477 cm^{-1} nur uncharakteristisch verbreitern, sind zwei neue Signale bei 1287 und 1209 cm^{-1} gut zu erkennen. Eine zusätzliche Schwingung bei 626 cm^{-1} ist zu wenig intensiv, um verläßliche Aussagen zu ermöglichen. Vergleicht man dieses bei der Photolyse erhaltene Spektrum mit den unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Signalen von Di-tert-butylacetylen und tert-Butylacetylen, so stimmen die Ab-



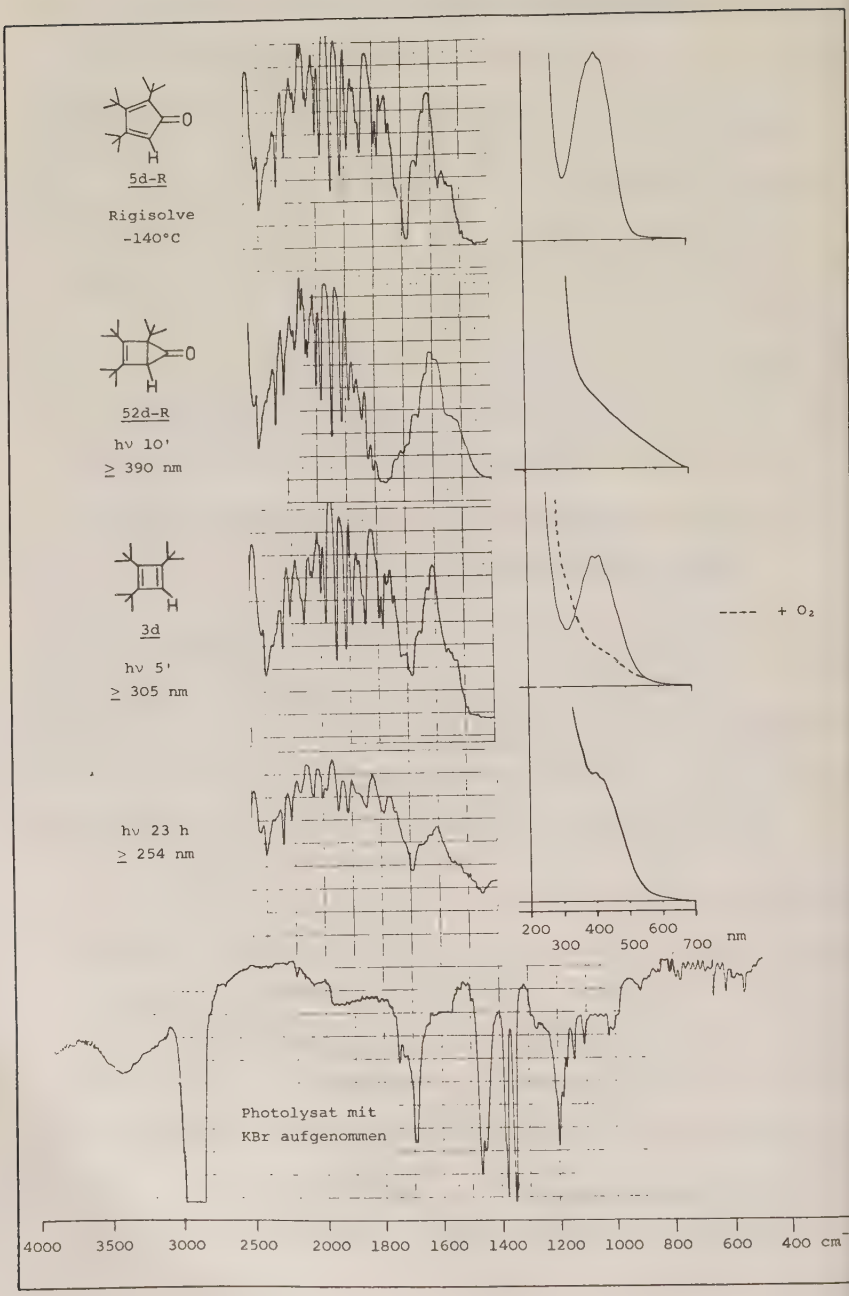
sorptionslagen überein, Bandenform und -intensität sind jedoch nicht deckungsgleich. Wir müssen daher annehmen, daß die Spaltung des Cyclobutadiens in die beiden Acetylene nicht der einzige Reaktionsweg ist. Da die Acetylene selbst unter diesen Photolysebedingungen stabil sind, muß die alternative Reaktion vor der Spaltung zum Acetylen erfolgen. Eine mögliche, besonders attraktive Erklärung ist die Annahme eines intermediär auftretenden Tetrahedrans 7d. Aus dem daraus resultierenden Diradikal analog zu 61, können leicht umgelagerte Produkte entstehen, die die Bandenverbreiterung im IR-Spektrum zwanglos erklären.

2.2.2 Belichtung des Tri-tert-butylcyclobutadiens in organischen Lösungsmitteln

Die Resultate der Belichtung in einer Argon-Matrix werden durch die Photolyseergebnisse in organischen Lösungsmitteln bestätigt. Die gelbe Lösung des richtigen Dienons 5d-R in Rigisolve*) zeigt bei -140°C eine breite UV-Absorption bei 420 nm. Monochromatische Bestrahlung bei 405 nm entfärbt die Lösung (Endabsorption ab 325 nm), das IR-Spektrum zeigt durch die Bande bei 1770 cm^{-1} die Bildung des Bicyclus 52 an. Nach kurzer Belichtungsdauer (monochromatisch 313 nm) färbt sich die Lösung unter Gasentwicklung wieder gelb. Wir messen jetzt ein Doppelmaximum bei 405 und 425 nm von geringerer Intensität als bei der Ausgangsverbindung. Im IR-Spektrum fehlen nunmehr die Carbonyl-

---

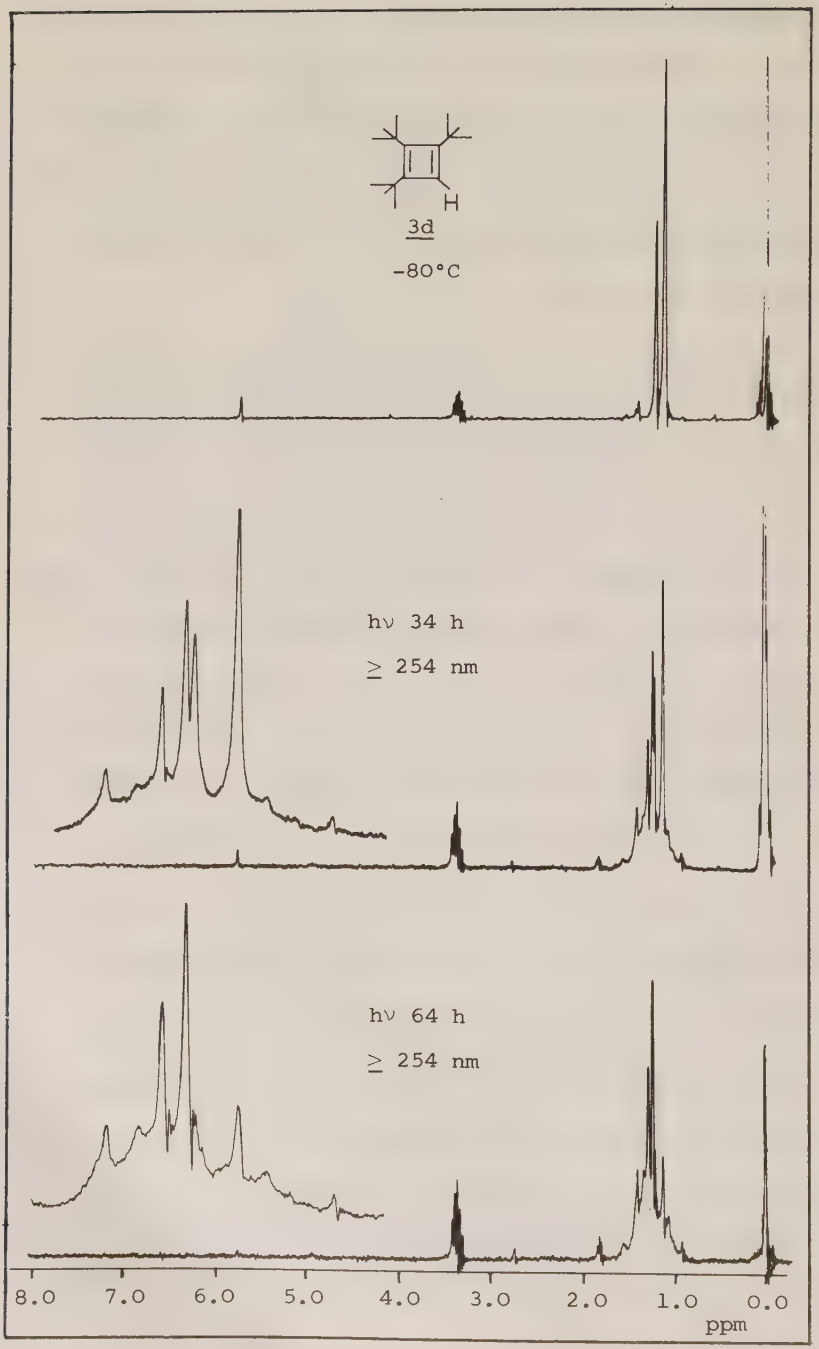
*) Rigisolve: 2,2-Dimethylbutan/n-Pentan (8:3)


5d-R
Rigisolve
-140°C
52d-R
hν 10'
≥ 390 nm
3d
hν 5'
≥ 305 nm
hν 23 h
≥ 254 nm
+ O2
200 300 400 500 600 700 nm
Photolysat mit
KBr aufgenommen
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm

absorptionen, stattdessen tritt ein Signal bei 2140 cm^{-1} (CO) auf. Unterbricht man zu diesem Zeitpunkt den Versuch und belüftet die Küvette bei Raumtemperatur, so läßt sich das gebildete Cyclobutadien durch die rasche Reaktion mit Sauerstoff nachweisen: die langwellige Absorption verschwindet, die farblose Lösung zeigt nur noch eine Endabsorption ab 285 nm.

Bestrahlt man die Cyclobutadienprobe jedoch weiter, so verändert sich das Spektrum nur, wenn wieder die Hg-Niederdrucklampe verwendet wird. Die Lösung bleibt gelb, allerdings tritt jetzt schon Endabsorption ab 330 nm auf. Obwohl die Probe noch gelb ist, enthält sie offenbar kein Cyclobutadien mehr, denn die Reaktion mit Sauerstoff führt in diesem Fall zu keiner Veränderung des UV-Spektrums.

Schließlich haben wir die Reaktion auch NMR-spektroskopisch verfolgt. Ein Gemisch aus Dimethylether und Ethylmethylether (beide perdeuteriert) liefert mit wenig TMS bei -196°C eine klare Matrix und erlaubt problemlos, noch bei -140°C hochaufgelöste Spektren aufzunehmen. Die im Quarz-NMR-Rohr auf die übliche Weise erzeugte Cyclobutadienlösung wurde von CO entgast und erst anschließend abgeschmolzen. Auf diese Weise kann die Rekombination von CO mit Cyclobutadien ausgeschlossen werden. Da auch die 60-stündige Belichtung der so bereiteten Cyclobutadien-Probe in der Matrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoff (-196°C) mit einer Niederdrucklampe (Photoreaktor) keinen erkennbaren Umsatz liefert, ist die weitere Bestrahlung bei -130°C in fluider Phase vorgenommen worden.


H
3d
-80°C
hν 34 h
≥ 254 nm
hν 64 h
≥ 254 nm
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
ppm

Unter diesen Bedingungen sind die Signale des Cyclobutadiens nach 64 Stunden fast verschwunden. In einem breiten, undifferenzierten Signalberg beobachtet man die scharfen Absorptionen von tert-Butylacetylen und Di-tert-butylacetylen bei 1.20 und 1.16 ppm. Die ungewöhnliche Lage des acetylenischen Protons bei 2.58 ppm im Mono-tert-butylacetylen ist durch Zugabe einer Probe authentischer Substanz gesichert. Daneben lassen sich Andeutungen der tert-Butyl-Gruppen-Signale des falschen Dienons bei 1.32 und 1.12 ppm erkennen. Der Vergleich der Signalintensitäten von Cyclobutadien-Ring-Proton zu Acetylen-Proton macht deutlich, daß nicht mehr als 10-20 % der Cyclobutadien-Folgeprodukte als Acetylen nachgewiesen werden können. Aus diesen Experimenten kann über den Verbleib der Hauptmenge des Cyclobutadiens keine schlüssige Angabe gemacht werden.

2.2.3 Diskussion der Ergebnisse

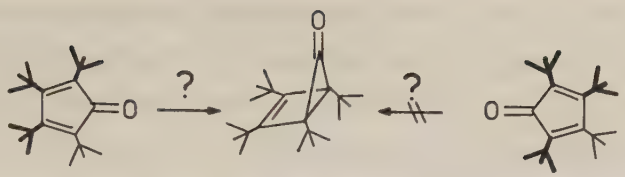
Tri-tert-butylcyclobutadien 3d hat ein dem Cyclopentadienon sehr ähnliches UV-Spektrum. Trotzdem läßt sich durch vergleichbare Photolysebedingungen ($\lambda \geq 300$ nm) noch keine Photoreaktion erzielen. Die Belichtung mit Hg-Niederdrucklampen ($\lambda \geq 254$ nm) liefert in der Argon-Matrix wie in organischen Lösungsmitteln als einzig identifizierbare Produkte die beiden Acetylene durch Spaltung des Moleküls. Sowohl die IR- als auch die NMR-Daten zeigen, daß diese Spaltung nicht quantitativ erfolgt. Die tert-Butylacetylen-Peaks machen höchstens etwa 20 % des eingesetzten Cyclobutadiens aus. Die für quantitative Messungen sonst gut

geeignete Kernresonanzspektroskopie vermag keine Information über den Verbleib der restlichen Substanz zu geben. Dieses Ergebnis spricht für einen uneinheitlichen Reaktionsverlauf und wird durch die Matrix-IR-Spektren untermauert. Wenig aussagekräftige Bandenverbreiterungen und atypische Signalform und -intensität bestätigen den Eindruck, daß die direkte Spaltung des Cyclobutadiens in die beiden photostabilen Acetylene nicht der alleinige Reaktionsweg sein kann.

Über die Alternativen können wir nur Vermutungen anstellen, da die quantitative Zusammensetzung des photolysierten Produktgemisches nicht bekannt ist. Die Isomerisierung des Cyclobutadiens zum Tetrahedran gefolgt von der thermischen Ringöffnung zum Bicyclobutandiyl könnte der Ausgangspunkt zu radikalischen Reaktionen sein. Fragmentierung der Substituenten und Reaktionen mit dem Lösungsmittel erklären denn zwanglos die experimentellen Ergebnisse.

2.3 Photoreaktionen von Tetra-tert-butylcyclopentadienon

Unsere Kenntnisse über das photochemische Verhalten der beiden isomeren Tri-tert-butylcyclopentadienone 5d-R und 5d-F lassen keine sichere Prognose über die Photochemie des Tetra-tert-butylcyclopentadienons 5c zu. Wird die Ähnlichkeit mit dem richtigen Dienon überwiegen und die Bildung des Tetra-tert-butylbicyclo[2.1.0]pent-2-en-5-ons 52c ermöglichen? Oder verhindert die strukturelle Analogie mit dem falschen Dienon genau diese Reaktion?



5c — 52c — 5c

"richtige" Substitution — "falsche" Substitution

Die Besonderheit dieses hochsubstituierten Systems wird schon bei der Raumtemperatur-Belichtung[38b] deutlich: Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Cyclopentadienonen ist 5c mit einer Hg-Niederdrucklampe schon bei Raumtemperatur spaltbar. Die Hauptprodukte der Photolyse sind CO und Di-tert-butylacetylen. In Ergänzung zu den Arbeiten von PFRIEM[38b] haben wir die Photochemie von 5c in einer Argon-Matrix IR-spektroskopisch untersucht*).

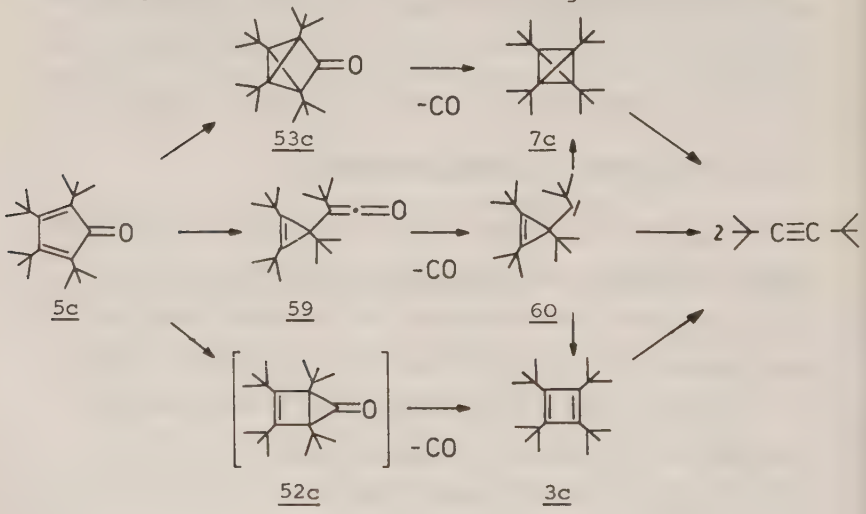
2.3.1 Belichtung in einer Argon-Matrix

Tetra-tert-butylcyclopentadienon ist in der Argon-Matrix unter den Bedingungen photostabil, die beim richtigen Dienon 5d-R zur Isomerisierung zum Hausenon 52d-R und anschließenden Kohlenmonoxid-Eliminierung geführt haben ($\lambda \geq 300$ nm). Selbst 30-stündige Bestrahlung läßt das IR-Spektrum unverändert. Offenbar überwiegt jetzt noch der Einfluß der beiden Substituenten in 2- und 5-Stellung.

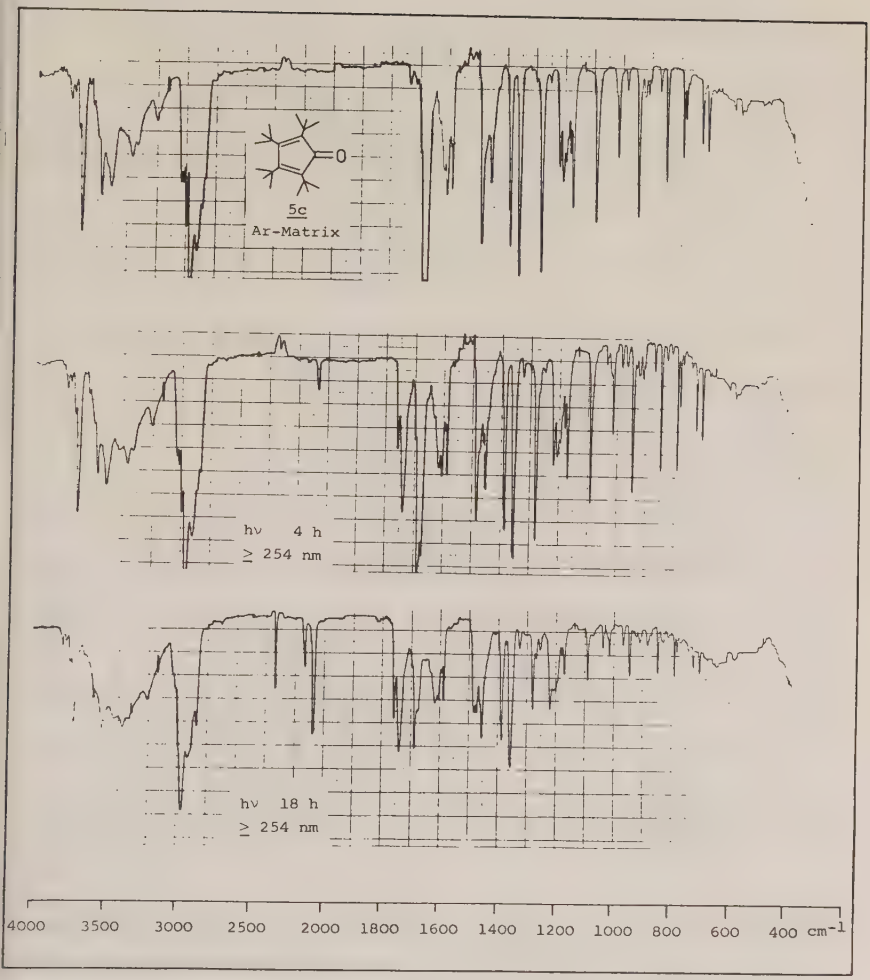
---

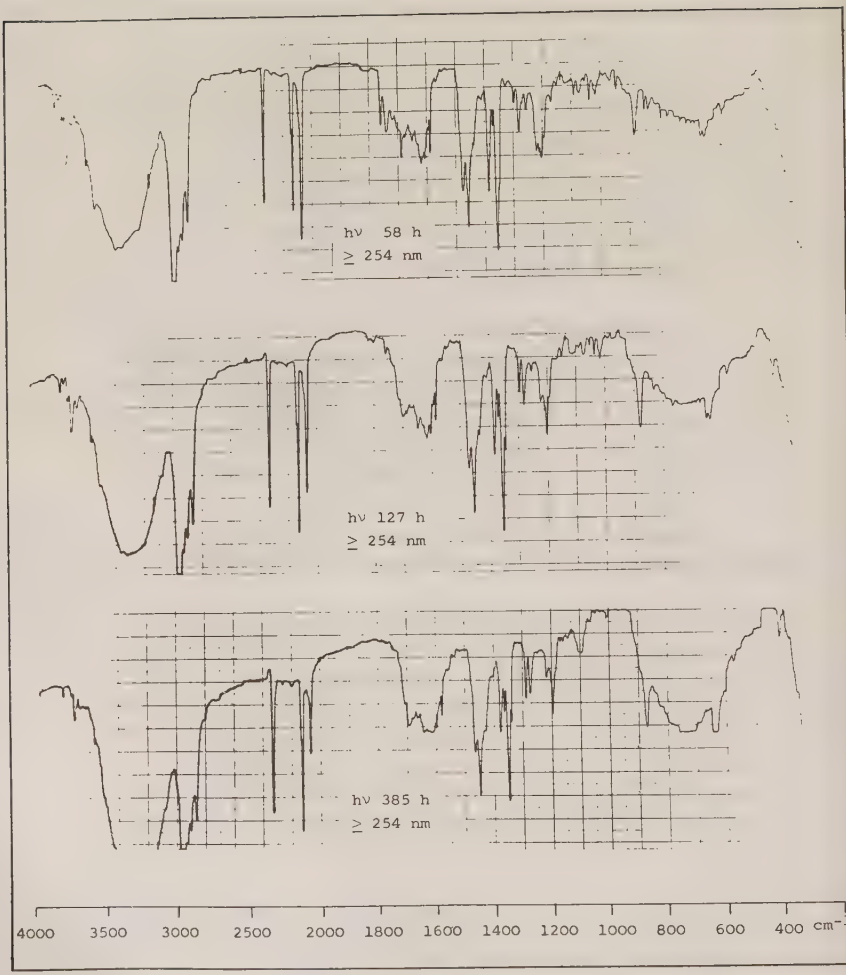
*) Herrn Dipl.-Chem. St. PFRIEM, FB Chemie der Universität Marburg, bin ich zu großem Dank für Substanzproben von 5c, 7c, 53c und 59 verpflichtet.

Führt man die Belichtung dagegen mit Niederdruck-Lampen durch, so nimmt die Carbonylbande der Ausgangsverbindung bei 1691 cm^{-1} ab. Gleichzeitig treten zwei neue, intensive Absorptionen im Carbonyl-Bereich bei 1762 und 1743 cm^{-1} auf. Zusätzlich beobachtet man noch eine Doppelbande bei 2077/2070 cm^{-1} und das Signal von freiem CO bei 2135 cm^{-1}. Diese Daten sprechen für die Bildung eines isomeren polycyclischen Ketons (1762/1743 cm^{-1}) sowie eines Ketens (2077/2070 cm^{-1}) und eines Kohlenwasserstoffs (freies CO). Eine Zuordnung der verschiedenen, wenig intensiven Signale im Fingerprint-Bereich zu den unterschiedlichen Spezies im Photolysegemisch ist bei diesem Stand der Reaktion noch nicht möglich. Nach etwa 60 h Belichtungsdauer sind die



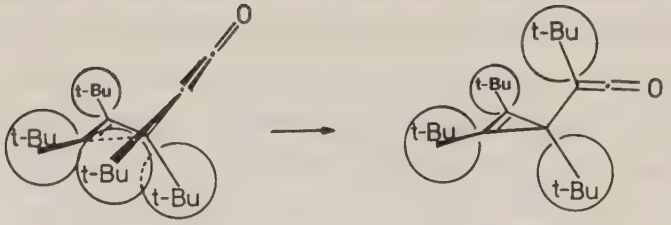
Carbonylbanden sowohl der Ausgangsverbindung als auch des isomeren Ketons verschwunden. Man beobachtet jetzt die etwa gleich starken Absorptionen von freiem Kohlenmonoxid


5c
Ar-Matrix
hν 4 h
≥ 254 nm
hν 18 h
≥ 254 nm
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm-1


hν 58 h
≥ 254 nm
hν 127 h
≥ 254 nm
hν 385 h
≥ 254 nm
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm⁻¹

(2135 cm^{-1}) und Keten 59 bei 2077 cm^{-1} mit nunmehr nur noch einer Schulter bei 2070 cm^{-1}. Die Sekundärspaltung des Ketens erfolgt extrem langsam. Nach über drei Wochen Bestrahlungsdauer ist noch immer eine intensive Ketenbande vorhanden. Wegen der starken Trübung der Probe haben wir auf eine noch längere Belichtung verzichtet. Die Struktur-Zuordnung für das isomere Keton kann auf Grund des weiter oben diskutierten Zusammenhangs zwischen Ringgröße und Absorptionsfrequenz cyclischer Ketone vorgenommen werden. Das in der Tri-tert-butyl-Reihe nachgewiesene Bicyclopentenon absorbiert bei deutlich höheren Wellenzahlen (1797/1784 cm^{-1}). Die Verschiebung um 35 Wellenzahlen nach 1762/1743 cm^{-1} indiziert für den Fall des vierfach tert-butylierten Zwischenproduktes eine tricyclische Struktur. Der Wechsel im Mechanismus der Photoisomerisierung beim Übergang vom Tri-tert-butylcyclopentadienon 5d-R zum Tetra-tert-butylcyclopentadienon 5c ist nur auf den ersten Blick überraschend. Offenbar reicht die zugeführte Energie bei der langwelligen Bestrahlung ($\lambda \geq 300$ nm) nicht aus, um die größere sterische Hinderung im Bicyclopentenon 52c zu kompensieren. Wird dagegen mit genügend energiereichem Licht ($\lambda \geq 254$ nm) bestrahlt, bewirkt die vierte tert-Butylgruppe die bevorzugte Bildung des sterisch günstigeren Tricyclus 53c. Die Argumente, die einerseits die Photolabilität des richtigen Dienons 5d-R begründen, andererseits die Stabilität des falschen Dienons 5d-F erklären, liefern jetzt die Gründe, warum das Tetra-tert-butylcyclopentadienon 5c zum Tricyclus 53c isomerisiert. An Modellen macht man

sich sehr leicht klar, daß die Natur den elegantesten Ausweg aus dem Dilemma der sterischen Behinderung der einzelnen tert-Butyl-Gruppen durch die Bildung des sterisch spannungsfreien Tricyclopentanons 53c einschlägt.



A B

Rotationsisomere Formen des
Tetra-tert-butylcylopropenylketens 59

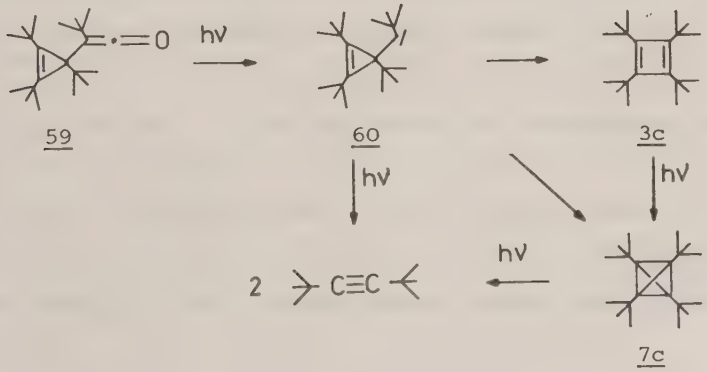
Die beobachtete Aufspaltung der Ketenabsorptionen von 7 cm^{-1} stimmt mit der bei den Photoketenen des α-Pyrons in Argon beobachteten[55,57] überein. Vielleicht liegen unter diesen Bedingungen die beiden Rotameren A und B nebeneinander vor. Aus präparativer Belichtung isoliertes Keten 59 zeigt dagegen nur eine scharfe Bande bei 2077 cm^{-1}, die wir dem stabileren Rotameren B zuordnen.

Der weitere Verlauf der Photolyse erscheint recht komplex. Kohlenmonoxid kann aus allen drei möglichen Isomeren 52c, 53c und 59 eliminiert werden. Unsere Erfahrungen mit dem Tri-tert-butylcyclopentadienon 5d-R lehren uns, daß unter diesen Photolysebedingungen keine Chance besteht, das bicyclische Keton 52c nachzuweisen. Falls es überhaupt ge-

bildet wird, sollte es sehr leicht CO abspalten und das entstehende Cyclobutadien entweder zu Tetrahedran isomerisieren oder in Acetylen fragmentieren. Wenn das beobachtete CO direkt aus dem Tricyclus stammt, so besteht prinzipiell die Möglichkeit, ein Tetrahedran zu erhalten. Wiederum aus sterischen Gründen sollte die Bildung des

53c 61 7c

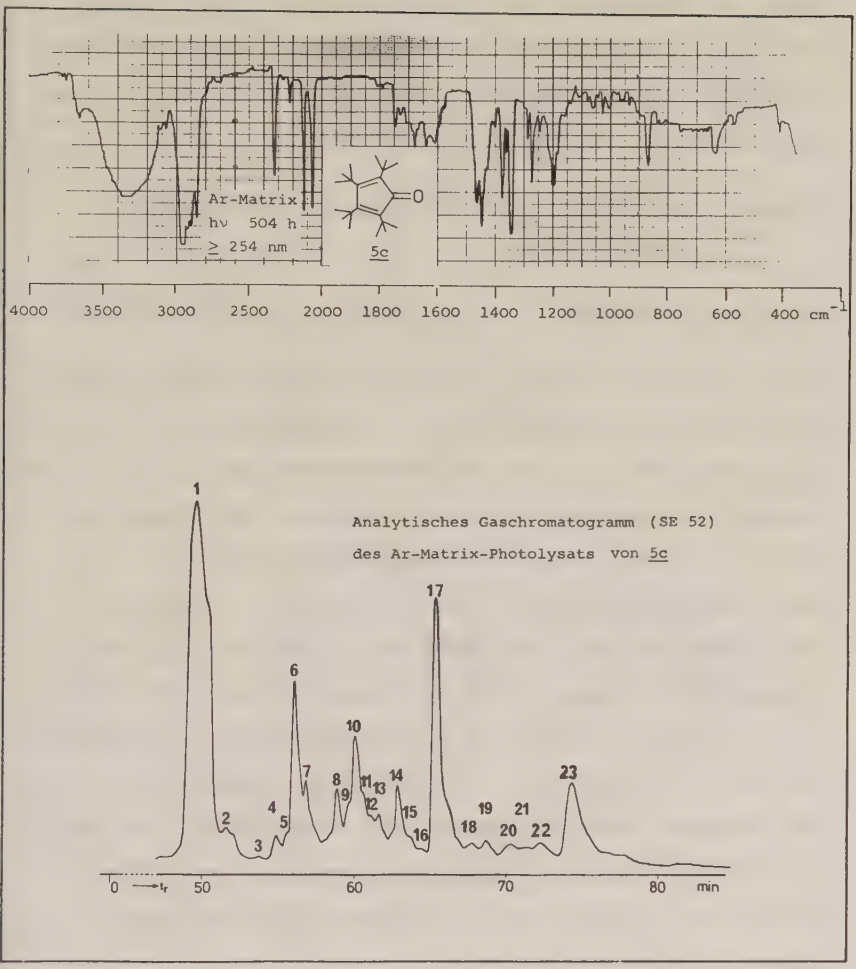
hochgespannten Systems begünstigt sein. Entgegen den Vorstellungen der Theoretiker[15,16] über den unsubstituierten Grundkörper 7 kann man erwarten, daß das Diradikal 61 sofort die Bindung zum Tetrahedran 7c schließt, sofern nicht die CO-Eliminierung nach Art einer cheletropen Reaktion ohnehin synchron erfolgt und damit zwangsläufig das Tetrahedran entsteht.



59 60 3c 7c

Zu derselben Spezies gelangt man auch, wenn aus dem Keten Kohlenmonoxid eliminiert wird, und das gebildete Carben 6O mit seinem freien Elektronenpaar an die Doppelbindung des Dreirings addiert. Alternativ ist auch die Ringerweiterung zum Cyclobutadien 3c und eine etwaige anschließende Photocyclisierung zum Tetrahedran 7c denkbar.

Diese spekulativen Vorstellungen über den Reaktionsablauf mußten durch weitere Experimente untermauert werden. Dazu fingen wir die Photolyseprodukte der Argon-Matrix-Belichtung von 5c in einer Kühlfalle auf und untersuchten sie mittels einer GC/MS-Analyse. In einem Vorversuch haben wir die Effektivität dieser Methode getestet und Di-tert-butylacetylen aus der Argon-Matrix auf gleiche Weise analysiert. Das Acetylen konnte bei Raumtemperatur eluiert und über den Molpeak bei 138 und die typische Zerfallsreihe nachgewiesen werden. Anders bei dem Photolyseexperiment: Da wir in der Kühlfalle Molekularsieb als Adsorbens verwendeten, erfolgte die Elution der leicht flüchtigen Bestandteile in sehr breiten Banden. Di-tert-butylacetylen ließ sich diesmal erst nach Aufheizen der GC-Säule (6°/min) auf 150°C als intensivstes Signal mit einer Retentionszeit von etwa 50 Minuten im Gaschromatogramm auffinden. Weitere scharfe und vergleichsweise intensive Peaks wiesen als höchste Massenzahlen die m/e-Werte 152, 165 und 220 auf. Es ist - auch in Verbindung mit dem IR-Spektrum des Gemisches - weder möglich, einen Strukturvorschlag zu diesen Substanzen zu machen, noch eine befriedigende Erklärung für die verlängerte Retentionszeit des Di-tert-butyl-



Analytisches Gaschromatogramm (SE 52)
des Ar-Matrix-Photolysats von 5c

acetylens zu geben. Es erschien uns daher aussichtsreicher, die Photochemie der einzelnen Zwischenstufen getrennt in Argon-Matrizes zu untersuchen. Diese sind von PFRIEM[38] durch präparative Belichtung aus dem Dienon 5c hergestellt und isoliert worden.

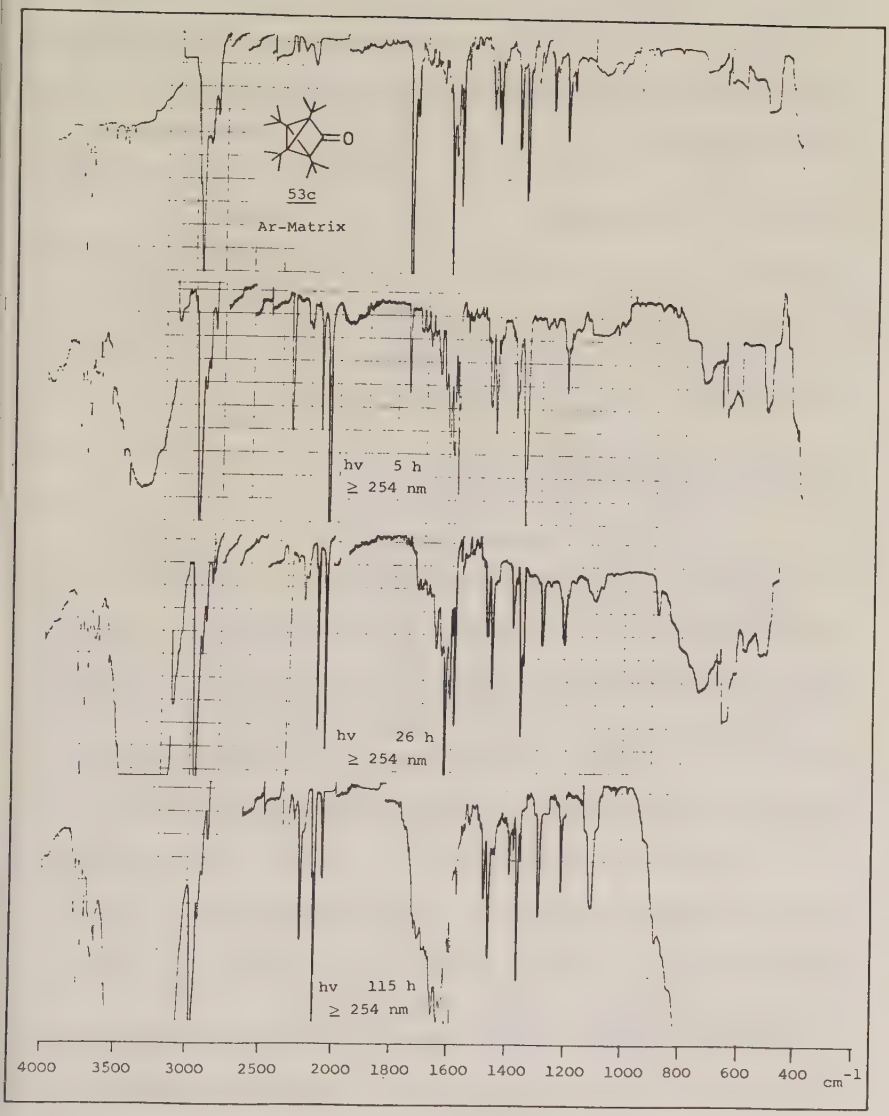
2.3.2 Belichtung der isolierten Photoprodukte in Argon-Matrizes

2.3.2.1 Tetra-tert-butyl-tricyclo[2.1.0.$0^{2,5}$]pentan-3-on

Das reine tricyclische Keton zeigt in Argon unter idealen Bedingungen eine sehr intensive Carbonylbande bei 1762 cm^{-1}. Kurze Belichtung mit der Hg-Niederdrucklampe führt zu einer kleinen CO-Bande und der schon bekannten Ketenbande bei 2077 cm^{-1}. Im weiteren Reaktionsverlauf ist nach ca. 5 h die Tricyclus-Absorption fast verschwunden zugunsten von viel Keten und wenig CO (etwa 5:1). Neben den tert-Butyl-Gruppen-Schwingungen fällt eine scharfe Bande bei 1216 cm^{-1} auf, die im Laufe der Belichtung schneller verschwindet als die Keten-Bande. Zum Schluß des Experimentes zeigt das Spektrum nach 115 Stunden Bestrahlungsdauer nur noch die Absorptionen von Di-tert-butylacetylen und Kohlenmonoxid. Die Banden des Cyclopentadienons 5c können zu keiner Zeit beobachtet werden.

2.3.2.2 Tetra-tert-butylcyclopropenylketen

Die Photolyse des Ketens 59 mit einer Hg-Niederdrucklampe verläuft in der Argon-Matrix erwartungsgemäß langsam. Die scharfe Bande bei 2077 cm^{-1} nimmt in dem Maße ab wie die


O
53c
Ar-Matrix
hv 5 h
≥ 254 nm
hv 26 h
≥ 254 nm
hv 115 h
≥ 254 nm
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm-1

Absorption des freien CO bei 2135 cm^{-1} wächst. Andere CO-haltige Verbindungen werden nicht durchlaufen. Auch die Bande bei 1216 cm^{-1}, die bei der Belichtung des Tricyclus 53c auftritt, ist jetzt nicht feststellbar. Zum Ende der Belichtung lassen sich nur einige Banden des Di-tert-butylacetylens, dem vermuteten Spaltprodukt, sicher identifizieren. Insbesondere die Bande bei 1288 cm^{-1} ist schwächer als in den Vergleichsspektren. Insgesamt fällt die starke Bandenverbreiterung auf. Ob es sich hierbei um einen apparativ bedingten Artefakt handelt, hat wegen Substanzmangels nicht geprüft werden können.

2.3.2.3 Tetra-tert-butyltetrahedran

In dem oben (2.3.1) beschriebenen Belichtungsversuch in einer Argon-Matrix können Verbindungen ohne CO-Gruppen wegen der fehlenden charakteristischen Banden nicht eindeutig identifiziert werden. Erst der Vergleich der spektralen Daten des von PFRIEM[38] aus einer präparativen Belichtung isolierten, kristallinen Tetrahedrans 7c zeigt, daß dieser Kohlenwasserstoff sehr wahrscheinlich auch in der Edelgasmatrix gebildet wird.

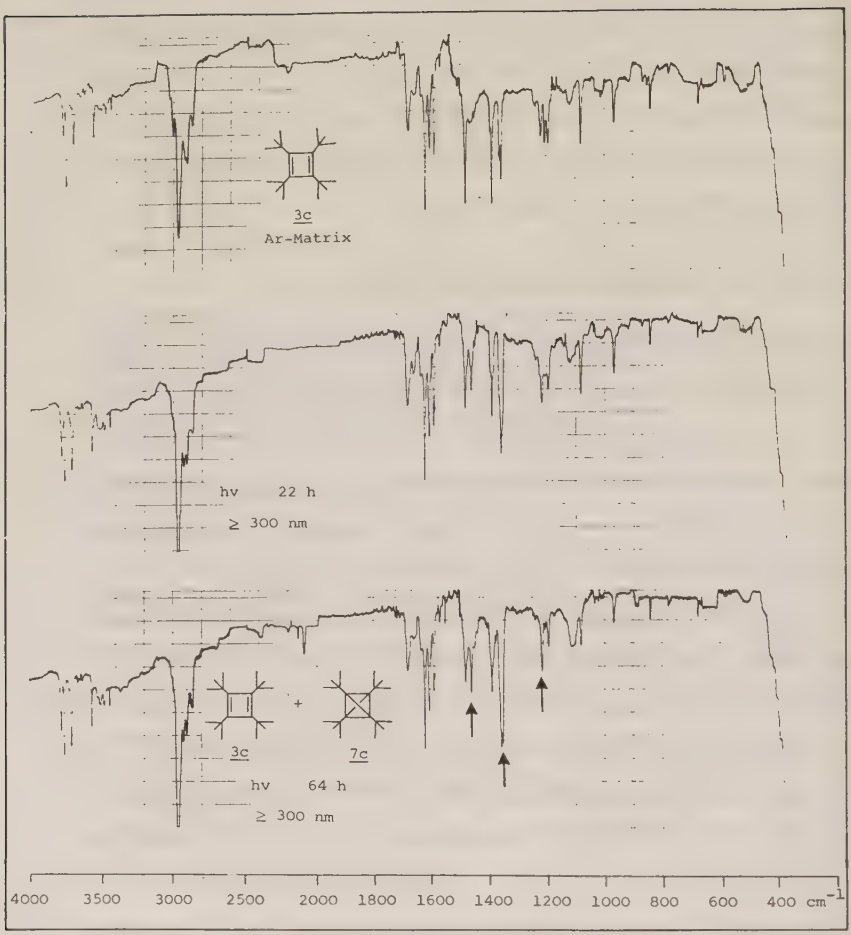
Für das hochsymmetrische Tetra-tert-butyltetrahedran 7c erwartet man ein äußerst bandenarmes IR-Spektrum. Neben den C-H-Valenzschwingungen (2962 vs, 2942 sh, 2928 w, 2900 w, 2865 w cm^{-1}) zeigt das Tetrahedran zwei intensive Banden bei 1351 vs und 1216 s cm^{-1}. Außerdem treten schwächere Signale bei 1475 w, 1461 m, 1451 w und 1383 w cm^{-1} auf. Die Bestrahlung mit der Niederdrucklampe führt

schon nach 12 Stunden zu einer Verbreiterung der Banden. Das intensive Signal bei 1351 cm^{-1} nimmt stark ab, dafür treten neue bei 1359, 1285 und 1206 cm^{-1} auf. Die Bandenlage ist wieder der des Di-tert-butylacetylens ähnlich, allerdings stimmt das Intensitätsverhältnis nicht mit dem eines Vergleichsspektrums überein.

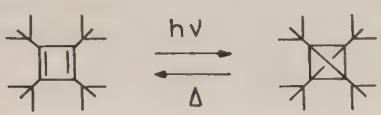
2.3.2.4 Tetra-tert-butylcyclobutadien

Durch Thermolyse bei 135°C läßt sich aus dem Tetra-tert-butyltetrahedran 7c das Tetra-tert-butylcyclobutadien 3c in hohen Ausbeuten erhalten[83]. Das Matrix-IR-Spektrum des orange-farbenen Cyclobutadiens zeigt keine besonders intensive Bande, die eine Identifizierung im Spektrum des Photolysegemisches von Cyclopentadienon 5c gestattete. Charakteristisch für die Anhäufung von tert-Butyl-Gruppen in geometrisch ungünstiger Anordnung sind die schwachen Banden bei 3028 und 3009 cm^{-1} (vergl. entsprechende Banden im Spektrum des Cyclopentadienons 5c), dagegen haben die übrigen C-H-Valenzschwingungen (2970 vs, 2922 m, 2910 m, 2872 w cm^{-1}) geringere Aussagekraft. Die Schwingungen der tert-Butyl-Gruppen (1482 s, 1396 sh, 1390 s, 1361 s, 1358 s cm^{-1}) unterscheiden sich nur wenig von denen anderer tert-butylierter Verbindungen. Die übrigen Banden (1221 m, 1208 m, 1194 m, 1081 m, 968 m, 842 m cm^{-1}) zeigen, daß die Struktur des Cyclobutadiens von relativ niedriger Symmetrie sein muß.

Belichtung in der Matrix führt bei Verwendung von langwelliger Strahlung ($\lambda \geq 280$ nm) zur Isomerisierung des


3c
Ar-Matrix
hv 22 h
≥ 300 nm
3c
+
7c
hv 64 h
≥ 300 nm
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm-1

Cyclobutadiens, ohne daß die Signale des Di-tert-butyl-acetylens zu beobachten wären. Stattdessen wachsen zu Lasten der Cyclobutadien-Banden die Absorptionen des Tetrahedrans (1461, 1351, 1216 cm^{-1}).



3c 7c

Bestrahlt man dagegen das Cyclobutadien direkt mit der Hg-Niederdrucklampe ($\lambda \geq 254$ nm), sind die Tetrahedran-Banden viel schwächer; dafür treten jetzt die Acetylen-Schwingungen auf. Da das Tetrahedran gegenüber dem energiereichen Licht der Niederdrucklampe gleichfalls nicht photostabil ist, ist momentan noch offen, ob Di-tert-butyl-acetylen nur aus dem Tetrahedran oder aber auch aus dem Cyclobutadien gebildet wird.

Um diese bemerkenswerte Isomerisierung weiter zu belegen, haben wir versucht, das Cyclobutadien-Tetrahedran-Wechselspiel mehrfach zu durchlaufen. Eine Lösung von Tetra-tert-butyltetrahedran in Nujol zeigt im UV-VIS-Spektrum nur Endabsorption ab 250 nm. Nach 45 Minuten bei 130°C ist die Lösung blaß gelb gefärbt. Das UV-Spektrum zeigt jetzt ein breites Maximum bei 425 nm (ϵ = 38). Längere Thermolyse führt offenbar in geringer Menge zu Nebenreaktionen,

die sich durch einen irreversiblen Anstieg der Grundlinie bemerkbar machen. Das so gebildete Cyclobutadien kann unter den gleichen Photolysebedingungen wie oben wieder in das farblose Tetrahedran umgewandelt werden. Nach 12-stündiger Belichtung ist das langwellige Maximum verschwunden. Erneute Thermolyse führt wieder zum gelben Cyclobutadien, das auch ein zweites Mal photolytisch zum Tetrahedran isomerisiert werden kann.

Besonders eindrucksvoll läßt sich der Isomerisierungs-Cyclus durch das NMR-Experiment belegen[83]: Die farblose, für ^{13}C-NMR-Messungen genügend konzentrierte Lösung des Tetrahedrans in Cyclosilan-D_{18} *) färbt sich bei der Thermolyse orange. Bei Raumtemperatur kristallisiert ein Teil des Cyclobutadiens aus. Im ^{13}C-Spektrum sind die Signale des Tetrahedrans bei δ = 32.26, 28.32 und 10.20 zugunsten der Cyclobutadien-Absorptionen bei δ = 152.70, 30.11 und 28.77 verschwunden. Bestrahlung ($\lambda \geq 300$ nm) führt nach drei Tagen wieder zu einer klaren, farblosen Lösung, dessen NMR-Spektrum mit dem des Ausgangsmaterials identisch ist.

2.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Bestrahlung von Tetra-tert-butylcyclopentadienon 5c mit dem Licht einer Hg-Niederdrucklampe ($\lambda \geq 254$ nm) liefert ein sehr komplexes Reaktionsgemisch, in dem neben

---

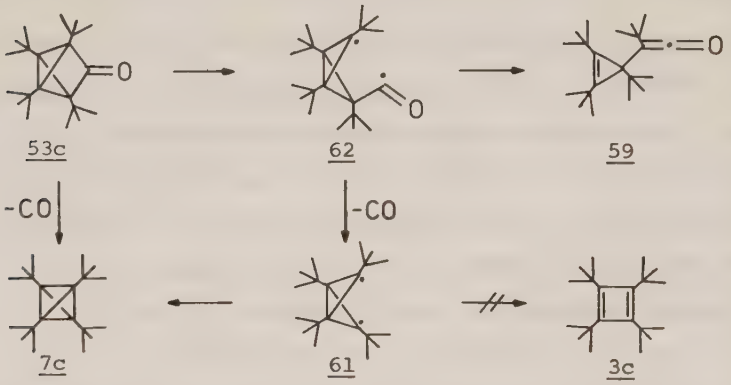
*) Cyclosilan (MERCK):
1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuteromethyl)-1,3,5-trisilacyclohexan

verschiedenen CO-haltigen Verbindungen auch solche ohne Carbonylfunktionen vorkommen. Erst durch den Vergleich mit der Photospaltung der postulierten Zwischenprodukte ist es möglich geworden, fundierte Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus zu erhalten.

Wenn der Tricyclus 53c das alleinige Primärprodukt der Photolyse des Cyclopentadienons 5c wäre, müßten die Endspektren der beiden Belichtungsreihen identisch sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Bande bei 1300 cm^{-1} ist nur zu beobachten, wenn man direkt vom Cyclopentadienon ausgeht. Sie nimmt im Laufe der Belichtung so lange stark zu, wie auch Dienon 5c vorhanden ist. Danach ist der Intensitätszuwachs nur noch gering. Auch Banden bei 1653, 1375, 888 und 430 cm^{-1} gehören zu keinem der isolierten Zwischen- oder Endprodukte der Photolyse. Der Vergleich mit in festem Argon isolierten Isobuten bestätigt den Verdacht, daß partiell eine Fragmentierung des Cyclopentadienons 5c nach Norrish "Type II"[58] möglich ist. Die Absorption bei 1300 cm^{-1} wird daher dem nach Abspaltung von Isobuten verbleibenden Photoeliminierungsprodukt (5c minus C_4H_8) zugeordnet. Es ist plausibel, daß diese Fragmentierung viel leichter beim Cyclopentadienon als bei den isomeren Verbindungen 53c und 59 erfolgt, sind doch die sterischen Voraussetzungen weder beim Keten 59 noch bei dem Tricyclus 53c dafür so günstig wie beim Dienon. Dieser IR-Befund wird durch massenspektrometrische Ergebnisse gestützt. So finden wir in der leichtflüchtigen Komponente des Photolysats neben den Isobuten-Fragmenten bei der Anwendung der GS/MS-

Kopplung auch zwei Signale, die als höchste Masse m/e = 220 zeigen. Dies entspricht Strukturen, die entstehen, wenn bei der Belichtung neben Kohlenmonoxid auch Isobuten abgespalten wird.

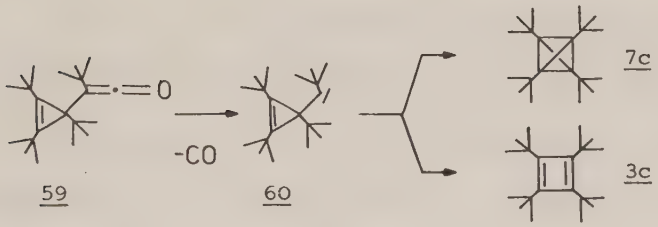
Hauptprodukt der Photolyse des Dienons ist aber der Tricyclus 53c. Offenbar liegt in dieser Verbindung die Verzweigungsstelle des Fragmentierungsgeschehens. α-Spaltung



führt zunächst zum Diradikal 62, das sich entweder durch nochmalige Ringöffnung zum Keten 59 stabilisieren kann, oder aber über CO-Eliminierung und Ringschluß des Bicyclobutandiyl-Diradikals das Tetrahedran bildet. Auf die Ringöffnung des Diradikals 61 zum Cyclobutadien findet man keinen Hinweis.

Über die synchrone CO-Eliminierung aus dem Tricyclus könnte in einem Schritt das Tetrahedran entstehen. Eine Entscheidung zwischen beiden Tetrahedran-bildenden Mechanismen sowie eine Antwort auf die Frage, inwieweit unterschiedlich angeregte Zustände Keten und Tetrahedran liefern, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Die Photolyse des Cyclopropenylketens 59 bestätigt die Vermutung, daß die Tetrahedran-Bildung zumindest zum überwiegenden Teil aus dem Tricyclus erfolgt. So können, ausgehend vom Keten, nur die Banden des Di-tert-butylacetylens mit Sicherheit identifiziert werden. Es ist jedoch denkbar, daß nach der CO-Eliminierung das gebildete Carben 60 in einer Nebenreaktion das unter diesen Bedingungen nicht photostabile, bei längerer Belichtung leicht zum Tetrahedran cyclisierende Cyclobutadien bildet.



59 60

Die Ringerweiterung von 60 zu 3c wäre eine schöne Parallele zu der von MASAMUNE[36] entwickelten Synthese des Tri-tert-butylcyclobutadiens 3d.

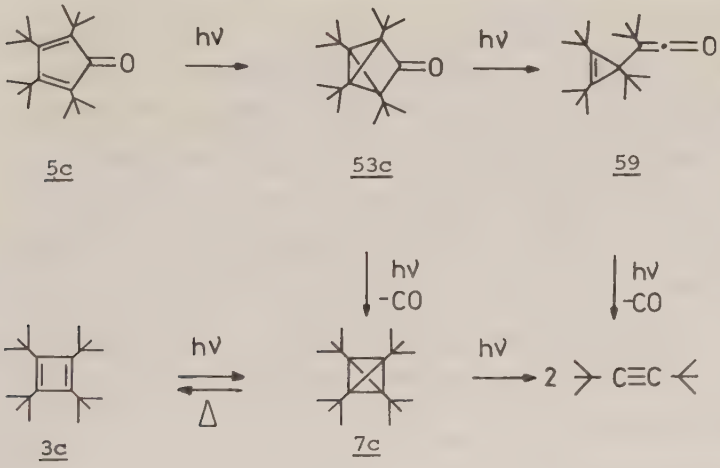
Schließlich zeigt das photochemische Verhalten des Tetra-tert-butyltetrahedrans 7c in der Argon-Matrix, daß bei der Photolyse des Cyclopentadienons 5c nicht mehr als eine bestimmte Stationärkonzentration an Tetrahedran erreicht werden kann. Da sich dieses hochsymmetrische Mole-

kül durch das Fehlen charakteristischer Banden auszeichnet, ist die Identifizierung in dem Photolyse-Gemisch jedoch nicht leicht. Nur die Banden bei 1351 und 1216 cm^{-1} gestatten den Nachweis, daß auch in der Argon-Matrix das Tetrahedran gebildet wird, da außer dem Tetrahedran keine der diskutierten Substanzen bei diesen Frequenzen absorbiert. Der Strukturbeweis mußte deshalb über die isolierte, reine Verbindung geführt werden[38].

Eine ergänzende Information läßt sich erhalten, wenn man das photochemische Verhalten des Tetra-tert-butylcyclobutadiens untersucht. Bei Belichtung ($\lambda \geq 300$ mm) des durch Thermolyse des Tetrahedrans erhältlichen Antiaromaten erkennt man in der Argon-Matrix wieder die IR-Banden des Tetrahedrans. Diese Isomerisierung läßt sich auch bei Raumtemperatur in Lösung UV- und NMR-spektroskopisch verfolgen. Die Bestrahlung mit - für die Umwandlung des Cyclopentadienons notwendigen - 254 nm-Licht, das auch das Tetrahedran zersetzt, führt verständlicherweise neben dem Spaltprodukt Di-tert-butylacetylen nur zu einem geringeren Anteil an Tetrahedran.

Unter Berücksichtigung aller zur Verfügung stehenden Information ergibt sich jetzt folgendes Bild: Das Tetra-tert-butylcyclopentadienon 5c wird bei Matrix-Bestrahlung mit einer Hg-Niederdrucklampe in einer Nebenreaktion (durch Photoeliminierung von Isobuten) zu einem Produkt unbekannter Struktur abgebaut. Hauptprodukt der Photolyse ist das tricyclische Keton 53c, aus dem durch Ringöffnung das Keten 59 und durch Kohlenmonoxid-Eliminierung das

Tetrahedran gebildet wird. Beide Produkte sind nicht photostabil, sondern fragmentieren unter den Bildungsbedingungen unterschiedlich schnell zu Di-tert-butylacetylen. Zusätzliche Stabilisierungsreaktionen der bei diesen Prozessen auftretenden radikalischen Zwischenstufen werden durch Bandenverbreiterungen im IR-Spektrum wahrscheinlich gemacht. Es gibt keine zwingenden Hinweise auf die intermediäre Bildung des Bicyclopentenons und des Cyclobutadiens. Jedoch läßt sich das auf anderem Wege erhältliche Cyclobutadien photochemisch zum Tetrahedran isomerisieren.



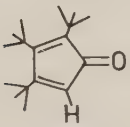
5c 53c 59

3c 7c

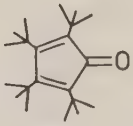
2.4 Zusammenfassung und Diskussion

Das photochemische Verhalten der tert-butylsubstituierten Cyclopentadienone 5d-R, 5d-F und 5c ist trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeiten sehr unterschiedlich. Während das "falsche" Cyclopentadienon 5d-F zu keiner Photoreaktion ver-

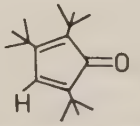
anlaßt werden kann, ist das Verhalten des "richtigen" Dienons 5d-R sehr stark abhängig von der Temperatur sowie



5d-R



5c



5d-F

der Wellenlänge der verwendeten Strahlungsquelle. Bei Raumtemperatur läßt sich kein Umsatz erzielen, da die Konzentration des sehr thermolabilen Bicyclo[2.1.0]-pent-3-en-5-ons zu gering ist. Das durch langwellige Anregung des "richtigen" Dienons bei Temperaturen unter -100°C erhältliche "Hausenon" spaltet sehr leicht Kohlenmonoxid ab. Die Reaktion verläuft nur bei Verwendung von hinreichend langwelliger Strahlung quantitativ zum Cyclobutadien. Mit energiereicherer Strahlung läßt sich sowohl das in der Ar-Matrix beim Cyclobutadien fixierte Kohlenmonoxid wieder zu einem Cyclopentadienon addieren, als auch die Isomerisierung zum photostabilen "falschen" Dienon erreichen.

Das Tri-tert-butylcyclobutadien geht weder in der Matrix noch in Lösung bei -100°C Fragmentierungen oder Isomerisierungen ein, wenn die Wellenlänge des verwendeten Lichtes größer als 280 nm ist. Photolyse in der Matrix mit 254 nm-Licht liefert an identifizierbaren Produkten lediglich die durch Spaltung entstehenden substituierten Acetylene.

Eine Isomerisierung zum Tetrahedran läßt sich in diesem Fall durch die Spektren nicht belegen. Allerdings sind die Hauptbestandteile des Photolysats bisher nicht identifiziert worden.

Auch das für die Tetrahedransynthese sehr aussichtsreiche Tricyclopentanon 53d-R gibt bisher noch keinen Hinweis auf die Möglichkeit der Erzeugung des Tri-tert-butyltetrahedrans. Die Hauptreaktion bei der Photolyse ist die Bildung des Cyclopropenylketens 57 und/oder 58, das seinerseits langsam in die Acetylene gespalten wird bzw. zum falschen Dienon isomerisiert.

Im Gegensatz zu den tri-tert-butyl-substituierten Derivaten zeigt das Tetra-tert-butylcyclopentadienon eine völlig andere Photochemie. Langwellige Bestrahlung oberhalb 280 nm läßt das Molekül bei Raumtemperatur wie in der Matrix unverändert. Erst die kurzwellige Belichtung ($\lambda \geq 254$ nm) führt zu einer Isomerisierung. Überraschenderweise entsteht nicht wie beim "richtigen" Dienon der Bicyclus, sondern das tricyclische Keton, das in der nur dreifach substituierten Reihe nicht als Photoprodukt des Cyclopentadienons nachgewiesen werden kann.

Die Photolysen der beiden Tricyclen zeigen gewisse Ähnlichkeiten. So entstehen in beiden Fällen die Ketene als Hauptprodukt. Der tetrasubstituierte Körper vermag jedoch zudem ein Tetrahedran zu bilden. Diese Reaktion konnte in der Tri-tert-butyl-Reihe bedauerlicherweise wegen Substanzmangels nicht weiter verfolgt werden.

Vielleicht ermöglichen aber auch erst vier sperrige Substituenten den Ringschluß vom Bicyclobutandiyl-Diradikal zum extrem gespannten Tetrahedran-System. Die Photoreaktion des Tetra-tert-butylcyclobutadiens, das man bei der Bestrahlung des Cyclopentadienons 5c nicht erhalten kann, zeigt, daß Cyclobutadien bei Photoanregung zum Tetrahedran cyclisiert. Aus dem Tri-tert-butylcyclobutadien läßt sich dagegen die Bildung des Tetrahedrans nicht nachweisen. Allerdings belegen auch nur etwa 20 % der Produkte die Spaltung des Cyclobutadiens in die Acetylene.

Möglicherweise wird die erstaunliche Stabilität des Tetra-tert-butyltetrahedrans ausschließlich durch vierfache Substitution bewirkt. Sie muß drastisch sinken, wenn eine tert-Butyl-Gruppe entfernt wird. Die von der Theorie[13-17] vorhergesagte leichte Spaltung der ersten Gerüstbindung des Tetrahedrans wird durch die vier Substituenten sehr erschwert. Bei der Ringöffnung müssen sich die sperrigen Gruppen wesentlich näher kommen als dies beim geschlossenen System der Fall ist. Diese Behinderung des Zerfalls fehlt beim Tri-tert-butyl-Derivat, so daß bei der Synthese dieser Verbindung mit größeren Schwierigkeiten zu rechnen ist.

C ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Arbeit wird mit Hilfe tieftemperaturspektroskopischer Methoden das photochemische Verhalten geeigneter Vorstufen zur Erzeugung von stickstoffhaltigen sowie carbocyclischen Cyclobutadienen und Tetrahedranen untersucht. Die durch Vakuum-Blitz-Pyrolyse erhältlichen 1,3-Oxazin-6-one 16 stehen in einem wellenlängen-, temperatur- und substituentenabhängigen Gleichgewicht mit bicyclischen β-Lactonen und offenkettigen Ketenen. Durch asymmetrische Substitution der Ausgangsverbindung läßt sich zeigen, daß die β-Lactone über ein offenbar photolabiles Azacyclobutadien photochemisch CO_2 eliminieren. Der Nachweis des intermediär gebildeten Azets läßt sich über die gaschromatographische Analyse der Spaltprodukte erbringen. Oxazinone, die in 2-Stellung Wasserstoff als Substituent tragen, sind für die Bildung des Azets nur bedingt geeignet, da je nach übrigem Substitutionsmuster das Keten das Hauptprodukt der Photoisomerisierung wird. Eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung vom Keten zum Isocyanat verhindert die Bildung des Azacyclobutadiens.

Photovorstufen, die molekularen Stickstoff abspalten können, fragmentieren unter den von uns angewendeten Belichtungsbedingungen so, daß keine definierten Zwischenprodukte nachgewiesen werden können. Weder 1,2,4-Triazine 20 noch die isomeren 1,2,3-Triazine 23 bilden bei Bestrahlung IR-spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufen. Auch die Photolyse von Tri-tert-butylcyclopropenylazid 24 gibt keinen Hinweis auf eine endliche Lebens-

dauer des Nitrens oder dessen Folgeprodukte Azet oder Azatetrahedran.

Die Photolyse von 2,3,4-Tri-tert-butylcyclopentadienon 5d-R führt über das thermolabile Bicyclopentenon 52 zum Cyclobutadien 3d. Unter Matrixbedingungen wird ein Assoziat aus Cyclobutadien und Kohlenmonoxid gebildet, das bei Anregung mit 254 nm-Licht wieder die Cyclopentadienone 5d liefert. Dabei entsteht letztlich das photostabile stellungsisomere 2,3,5-Tri-tert-butylcyclopentadienon 5d-F. Die Rolle der anderen Valenzisomeren, der Ketene 57 und 58 sowie des Tricyclopentadienons 53d-R, wird eingehend diskutiert.

Die Photolyse des Tetra-tert-butylcyclopentadienons 5c verläuft dagegen über das tricyclische Isomer 53. Auch hier wird das Keten 59 gebildet, doch läßt sich zusätzlich ein Kohlenwasserstoff, das Tetra-tert-butyltetrahedran sowie sein Spaltprodukt Di-tert-butylacetylen nachweisen. Die Bildung des Cyclobutadiens auf photochemischem Wege durch CO-Eliminierung aus einer der Vorstufen kann als wesentlicher Reaktionsweg ausgeschlossen werden.

Tri-tert-butylcyclobutadien 3d und das durch Thermolyse des Tetrahedrans bei 130°C erhältliche Tetra-tert-butylcyclobutadien 3c zeigen unterschiedliche photochemische Eigenschaften. 3d geht nur mit kurzwelligem Licht ($\lambda \geq 254$ nm) eine nachweisbare Photoreaktion ein. Die einzig identifizierbaren Produkte sind die substituierten

Acetylene. Die Hauptmenge des Cyclobutadiens reagiert unter diesen Bedingungen zu undefinierten Produkten ab. Aus dem analogen Tetra-tert-butylcyclobutadien läßt sich dagegen durch langwellige Bestrahlung in der Argon-Matrix wie auch in Lösung bei Raumtemperatur das isomere Tetra-tert-butyltetrahedran erzeugen.

D EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Hinweise

Spektrographen

NMR: VARIAN EM 360, T 60, A 60A, XL 100.
Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich - soweit nicht anders vermerkt - auf Tetramethylsilan als interem Standard und sind in ppm auf der δ-Skala angegeben.

IR: BECKMAN IR 8, PERKIN-ELMER 157, PERKIN-ELMER 521,

UV: CARY 14, CARY 15,

MS: VARIAN-MAT CH 7, CH 7ll.

Gaschromatographen

PERKIN-ELMER 900 Analytical GC mit FID und WLD,
mit Integrator Autolab System I der Firma SPECTRA PHYSICS AUTOLAB GmbH, Darmstadt,
PERKIN-ELMER F 21 Preparative GC mit FID,
VARIAN AEROGRAPH 2700 mit MS-Kopplung.

GC-Säulen

A 5% Apiezon M auf Chromosorb G AW-DMCS, 80-100 mesh, Ø 1", 1.6 m,

B 4% SE 52 auf Chromosorb G AW-DNCS, 80-100 mesh, Ø 1/8", 2.0 m,

C 10% Marlophen 87 (Heptaglykolmonoisononylphenylether) auf Teflon, 35-60 mesh, Ø 1/8", 6.0 m,

D 10% Carbowax 1500 (Polyethylenglykol) auf Teflon, 35-60 mesh, Ø 1/8", 3.6 m.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop (Firma C.REICHERT, Wien) bestimmt und sind unkorrigiert.

Belichtungsapparaturen

Strahlungsquellen

Hg-Höchstdruckbrenner

OSRAM HBO 200 W mit Gehäuse der Firma WILD, München,
OSRAM HBO 200 W/2 mit Gehäuse der Firma SPINDLER und HOYER, Göttingen,
OSRAM HBO 500 W/2 mit Gehäuse der Firma SCHOEFFEL, Trappenkamp,
mit und ohne Monochromator LHA 165 (M) von SCHOEFFEL.

Hg-Niederdrucklampen

Spirallampe 254 nm, 150 W der Firma GRÄNTZEL, Karlsruhe mit und ohne Fluoreszenz-Leuchtstoff-Scheibe, Photochemischer Reaktor 254 nm, 400 W, mit Quarz- oder Vycor-Lampen, mit und ohne Fluoreszenz-Leuchtstoff-Rohr.

Hg-Tauchlampen

TQ 150 (150 W) und TQ 718 (500-700 W) der Firma ORIGINAL HANAU QUARZLAMPEN, Hanau, in Verbindung mit den Zwangsumlauf-Photoreaktoren 9326 und 9346 der Firma NORMAG, Hofheim, mit Filterrohren aus DURAN, M 84, Vycor oder Quarz (Firma GRÄNTZEL).

Filter

Die Hg-Höchstdrucklampen wurden nur mit einem Wasserfilter

(Schichtdicke 150 mm, Eigenbau) verwendet. Zusätzlich benutzten wir wahlweise folgende Filter:

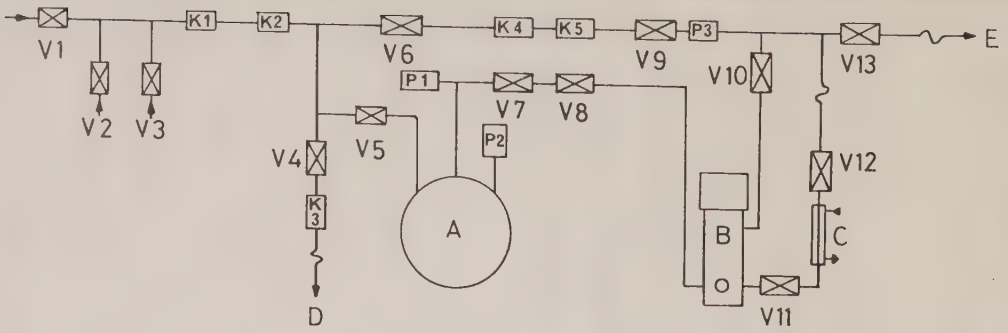
Firma SCHOTT, Mainz: KG 1, WG 280, WG 295, WG 305, WG 320;
UV-Schutzfilter (WILD): Endabsorption ab 388 nm;
UV-Interferenzfilter (SCHOTT): UV-AL 256, UV-IL 313;
UV-Reflexionsfilter (SCHOTT): UV-R 250;
UV Transmitting Visible Absorbing Filter (CORNING, Wiesbaden; Bezugsquelle: Precision Optical Instruments, London, GB): CS 7-59, Glass Number 5850, Transmissionsmaximum bei 370 nm, Halbwertsbreite 120 nm,
CS 7-54, Glass-Number 9863, Transmissionsmaximum bei 320 nm, Halbwertsbreite 130 nm.

Kryostaten

IR-Küvette VLT-2 der Firma BECKMAN, München, (Fenster CaF_2, NaCl, Quarz);
DISPLEX CLOSED CYCLE REFRIGERATION SYSTEM CSA 202 und CSA 208L der Firma AIR PRODUCTS, Düsseldorf, (Fenster KBr, BaF_2);
He-Dewar, CARY, mit Suprasilfenster und Suprasilküvette der Firma HELLMA, Müllheim/Baden.

Vakuum-Elemente

ROTAFLO-Teflon-Spindel-Ventile (fettfrei) der Firma QUICKFIT, Wiesbaden;
Ungefettete Glashähne und Schliffverbindungen (WESTEF) der Firma WEST GLASS and QUARTZ CORPORATION, El Monte, Ca. USA;



A	Mischkolben	V 1	Einlaßventil Matrix-Gas
B	Kryostat	V 2	Einlaßventil Proben-Gas
C	Adsorptionsrohr (heiz-/kühlbar)	V 3	Einlaßventil Proben-Gas
D	Diffusionspumpstand	V 4	Absperrventil Diffusionspumpstand
E	Turbomolekularpumpstand	V 5	Absperrventil Mischkolben
		V 6	Absperrventil Rückkondensation
K 1	Kühlfalle Probenreinigung	V 7	Absperrventil Aufdampfleitung
K 2	Kühlfalle Probenreinigung	V 8	Dosierventil Aufdampfleitung
K 3	Kühlfalle Diffusionspumpstand	V 9	Absperrventil Rückkondensation
K 4	Kühlfalle, demontierbar	V 10	Absperrventil Kryostat
K 5	Kühlfalle, Rückkondensation	V 11	Absperrventil Adsorptionsrohr
		V 12	Absperrventil Adsorptionsrohr
P 1	Druckmessung, grob, Mischkolben	V 13	Absperrventil Turbomolekularpumpstand
P 2	Druckmessung, fein, Mischkolben		
P 3	Druckmessung, HV, Kryostat, Rückkondensation		

Vakuumlinie mit Kryostat und Rückkondensationseinrichtung

HV-Ventile, Kleinflansch-Bauteile und Turbomolekularpumpstände TVS 252 und TSU 200 der Firma BALZERS, Frankfurt.

Hinweise zur Matrix-Isolier-Technik

Die Arbeitsweise der Geräte sowie Theorie und Praxis der Matrix-Isolier-Spektroskopie sind in der Literatur[60,62, 70,84,85] eingehend beschrieben.

In der VLT-2-Zelle kann man grundsätzlich nur organische Lösungen spektroskopisch untersuchen, während die AIR-PRODUCTS-Geräte auch für Edelgas-Matrix-Arbeiten benutzt werden können. Einfache, hochvakuumdichte Flüssigkeitszellen, die auch bei Temperaturcyclen nicht undicht werden, lassen sich leicht durch Verkleben zweier entsprechender Proben-Fenster herstellen, sofern dem Kontakt-Kleber (z.B. UHU-Plus Schnellfest) eine ausreichende Menge Kupfer-Bronze zugemischt wird*).

Leicht verdampfbare Substanzen und Gase wurden vor der Kondensation mit dem Matrix-Gas, meist Argon, in dem Kolben A der Vakuum-Linie gemischt und das Gemisch über das Dosierventil V 8 auf das 10 K kalte Proben-Fenster gesprüht (Methode A; siehe Abb. S. 121). Hochsiedende Flüssigkeiten und leicht sublimierbare Feststoffe wurden aus einem temperierbaren Schlenkgefäß, das zwischen dem Dosierventil V 8 und dem Kryostaten B angebracht war, verdampft und zusammen mit Ar auf das Meßfenster kondensiert

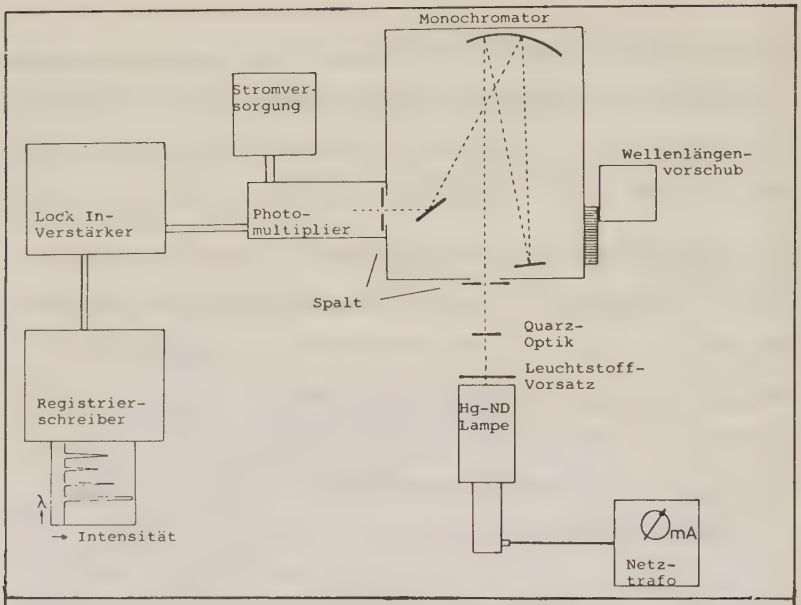
*) Herrn Dr. W. HOFBERGER, FB Physikal. Chemie, Universität Marburg, danke ich sehr für einen entsprechenden Hinweis.

(Methode B)[70]. Schwersublimierbare Verbindungen wurden in einem an den Kryostaten angeflanschten Ofen verdampft und zusammen mit Ar auf dem kalten Fenster niedergeschlagen (Methode C)[60,70].

Das Mischungsverhältnis Matrix/Substanz läßt sich nur bei vorherigem Mischen der beiden Komponenten direkt bestimmen. Bei den anderen Techniken erhält man Hinweise auf das ungefähre Mischungsverhältnis durch Abmessen der kondensierten Ar-Menge und Zurückwiegen der nicht aufgedampften Substanz. Anhand der Bandenform im IR-Spektrum läßt sich leicht feststellen, wann eine wirkliche Isolation der Gast-Moleküle vorliegt. Auf die umständliche Bestimmung des Mischungsverhältnisses wurde daher meist verzichtet. Die in den einzelnen Versuchen angegebenen Ar-Mengen in Torr beziehen sich auf die gemessene Druckdifferenz in dem Kolben A vor und nach dem Aufdampfen. 10 Torr entsprechen etwa 0.5 mmol Ar.

Emissionsspektren der Hg-Niederdrucklampen

Für zwei verschiedene Niederdrucklampen haben wir mit Hilfe eines umgebauten Fluoreszenzspektrometers (Eigenbau FB Physikal. Chemie der Universität Marburg) Emissionsspektren in umseitig abgebildeter Anordnung aufgenommen. Die Niederdrucklampe beleuchtet durch eine Quarz-Optik den Eingangsspalt des Monochromators, dessen Gitter über ein Motorgetriebe mit konstanter Geschwindigkeit gedreht wird. Die Intensität der am Ausgangsspalt austretenden,



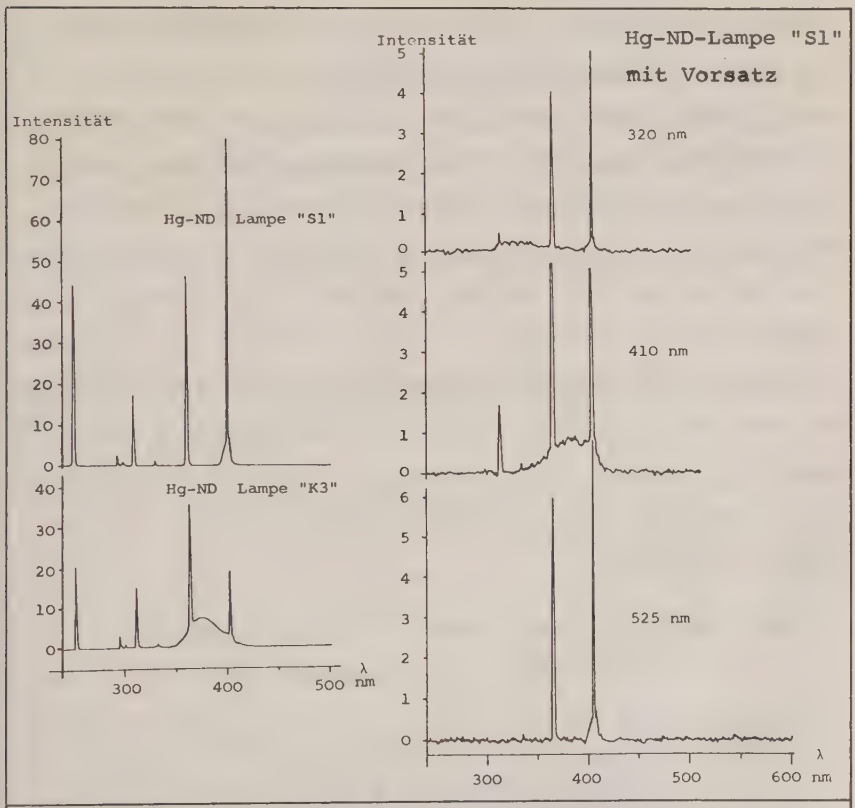
Messanordnung zur Aufnahme der Lampen-Emissions-Spektren

monochromatischen Strahlung wird mit einem geeigneten Photomultiplier (EMI Nr. 9558 QB) gemessen und das verstärkte Signal von einem Registrierschreiber aufgezeichnet. Die so erhaltenen Spektren sind noch nicht geeicht. Für den qualitativen Nachweis, daß die bei unseren Photolysen verwendeten Lampen beachtliche Intensitäten im gesamten Spektralbereich zwischen 254 nm und 405 nm aufweisen, reichen auch die ungeeichten Spektren aus, da die Empfindlichkeit des Photomultipliers in dem betrachteten Bereich (200-450 nm) nur um maximal 25% schwankt (Angabe des Herstellers).

Wird bei der Verwendung der Fluoreszenz-Vorsätze für die Niederdruck-Lampen die Fluoreszenz im 180°-Winkel zur Anregungsrichtung gemessen - eine Anordnung, die dem

normalen Belichtungsbetrieb entspricht -, so stellt sich heraus, daß die gesamte Strahlungsintensität durch Streuung an der Leuchtstoff-Schicht sehr stark (auf etwa 5-10%) abnimmt. Außerdem ist der Effekt der Verstärkung des Untergrundes bzw. der Verbreiterung von Spektrallinien sehr gering, da der Farbstoff selbst lichtundurchlässig ist und deshalb nur an der Oberfläche fluoresziert.

Die abgebildeten Spektren zeigen, daß die Verwendung der Leuchtstoff-Einsätze und -Vorsätze kritisch überprüft werden muß.



Emissionsspektren der Hg-ND-Lampen

1 Versuche zur Darstellung von Azet

1.1 Oxazinone 16

1.1.1 Darstellung der Oxazinone

1.1.1.1 3-(N-Formyl)-aminoacrylsäureethylester 31a

In einem unter N_2 ausgeheizten 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührer und N_2-Begasung wurden in 50 ml gereinigtem Formamid[86] 5.56 g (83 mmol) Natriumformamid [72] bei Raumtemperatur gelöst. Innerhalb von 30 Minuten tropfte man dann unter Rühren 8.13 g (83 mmol) Propiolsäureethylester (EGA) in die farblose, eisgekühlte Lösung. Das jetzt zitronengelbe Gemisch färbte sich innerhalb einer Stunde orange. Nach 3 Stunden wurde auf Raumtemperatur gebracht und so über Nacht belassen. Nach einer Reaktionsdauer von insgesamt 15 Stunden konnte im IR-Spektrum des Rohproduktes keine Bande bei 2120 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv C}$) mehr beobachtet werden. Das Gemisch wurde auf 300 ml eiskalte 20%ige NH_4Cl-Lösung gegeben und mit insgesamt 250 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde aus absolutem Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 8.61 g (72.6%) farbloser Nadeln, die bei 56-58°C schmolzen.

$C_6H_9NO_3$ (143.14) Ber. C 50.35 H 6.34 N 9.80
Gef. C 50.26 H 6.29 N 9.77

NMR ($CDCl_3$): δ = 1.30 (t, J = 7 Hz, 3 H), 4.20 (q, J = 7 Hz, 2 H), 5.12 (dd, J = 9 Hz, J = 1.0 Hz, 0.2 H), 5.16 (dd, J = 9 Hz, J = 1.0 Hz, 0.8 H), 6.96

(dd, J = 9 Hz, J = 12 Hz, 0.2 H), 7.53 (dd, J = 9 Hz, J = 12 Hz, 0.8 H), 8.33 (br s, 0.8 H), 8.46 (br s, 0.2 Hz), 11.33 (br, 0.8 H);

IR (CCl_4): 3320 w, 3030 w, 2990 w, 2940 w, 2900 w, 1723 s, 1685 s, 1630 s, 1370 m, 1355 m, 1200 s, 1028 m cm^{-1};

MS: m/e = 143 (36%), 98 (60%), 71 (30%), 70 (100%), 69 (35%), 44 (39%), 43 (30%), 42 (26%);

UV (Ethanol): λ_{max} = 261 nm (ε = 19700).

Der Vergleich der spektralen Daten mit den von HUISGEN et al.[87] für N-alkylierte 3-Aminoacrylsäureester gefundenen lehrt, daß das Isomerengemisch sehr wahrscheinlich nicht aus Z/E-Isomeren sondern nur aus dem Z-Isomer von 31a besteht. Die im NMR-Spektrum beobachtete Aufspaltung stammt vielmehr von den beiden Amid-Formen des Z-Isomers (vgl. auch 31e).

1.1.1.2 2-Methyl-3-(N-acetyl)-aminocrotonsäureethylester 31b

In Anlehnung an die von GROB[47] beschriebene Vorschrift wurden 32.6 g (0.22 mol) 2-Methyl-3-aminocrotonsäureethylester[48] in einem 500 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rührer in 100 ml Ether gelöst und mit 30 g wasserfreiem Pyridin versetzt. Innerhalb von 30 Minuten wurden 18 g Acetylchlorid in 50 ml trockenem Ether zu der eisgekühlten, kräftig gerührten Lösung getropft. Das ausgefallene Pyridiniumhydrochlorid wurde nach einer Stunde abgesaugt, die

etherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Bei 0.1 Torr gingen im Bereich von 60-77°C 27.6 g (67.7%) 31b über. Das Isomerengemisch bestand im Rahmen der IR- und NMR-Genauigkeit aus reinem Z-Isomer.

$C_9H_{15}NO_3$ (185.22) Ber. C 58.36 H 8.16 N 7.56
Gef. C 58.25 H 8.12 N 7.72

NMR (CCl_4): δ = 1.30 (t, J = 7 Hz, 3 H), 1.80 (br s, 3 H), 2.03 (s, 3 H), 4.17 (q, J = 7 Hz, 2 H), 11.60 (br, 0.9 H);

IR (CCl_4) : 3200 w, 2990 m, 2938 w, 1710 s, 1660 s, 1615 s, 1465 m, 1365 m, 1230 s, 1170 m, 1155 m, 1100 m, 1020 m cm^{-1};

MS: m/e = 185 (29%), 143 (19%), 140 (16%), 139 (15%), 114 (30%), 112 (100%), 111 (27%), 98 (65%), 97 (43%), 96 (18%), 84 (12%), 71 (55%), 70 (40%), 69 (85%), 57 (17%), 55 (13%), 44 (93%), 43 (41%), 42 (14%);

UV (EtOH) : λ_{max} = 277 nm (ε = 17800).

1.1.1.3 2-Methyl-3-(N-formyl)-aminocrotonsäureethylester 31e

12.28 g (86 mmol) 2-Methyl-3-aminocrotonsäureethylester[48] wurden mit 40 g F.A.M. (äquimolares Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Ameisensäure[49], entsprechend 270 mmol Amei-

sensäure-Essigsäureanhydrid) versetzt und 3 Tage bei Raumtemperatur belassen. Überschüssiges Anhydrid und Säure wurde abdestilliert, der ölige Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 8.23 g (56%) farbloser Kristalle, die bei 33-34°C schmolzen.

$C_8H_{13}NO_3$ (171.19) Ber. C 56.13 H 7.65 N 8.18
Gef. C 56.04 H 7.53 N 8.18

NMR ($CDCl_3$): a) Raumtemperatur
δ = 1.26 (t, J = 7 Hz, 3 H), 1.75 (br s, 3 H), 2.24 (br, 3 H), 4.14 (q, J = 7 Hz, 2 H), 8.72 (br, 1 H), 11.6 (br, 1 H);

b) -50°C
δ = 1.33 (t, J = 7 Hz, 3 H), 1.85 (d, J = 0.9 Hz, 0.2 H), 1.90 (d, J = 0.6 Hz, 0.8 H), 2.26 (d, J = 0.6 Hz, 0.8 H), 2.46 (d, J = 0.9 Hz, 0.2 H), 4.21 (q, J = 7 Hz, 2 H), 8.29 (d, J = 2.4 Hz, 0.2 H), 8.76 (d, J = 11 Hz, 0.8 H), 11.75 (br d, J = 11 Hz, 1 H);

IR (CCl_4): 3200 w, 2980 w, 2935 w, 2870 w, 1710 s, 1670 s, 1620 s, 1460 m, 1385 w, 1360 w, 1235 s, 1170 w, 1120 w, 1095 m, 1020 w, 740 w cm^{-1};

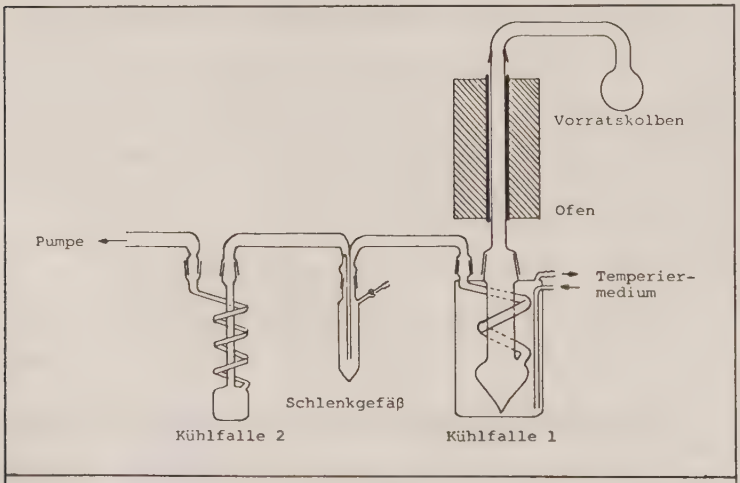
MS: m/e = 171 (30%), 143 (14%), 126 (21%), 125 (35%), 98 (91%), 97 (72%), 96 (15%), 71 (25%), 70 (49%), 69 (69%), 68 (17%), 55 (17%), 54 (28%), 53 (14%), 44 (21%), 43 (100%), 42 (24%), 40 (13%);

UV (EtOH): λ_{max} = 275 nm (ε = 15300).

Bei -50°C zeigt das NMR-Spektrum die Signale eines Isomeren-Gemisches im Verhältnis 1:4. Der augenfällige Unterschied der Kopplungskonstanten der beiden Formyl-Protonen beweist eindeutig, daß die beiden Isomeren sich nur durch Rotation um die Formyl-C-N-Bindung voneinander unterscheiden. Da die Hauptkomponente eine Kopplungskonstante von 11 Hz für das Formyl-Proton aufweist, liegt das E-Isomer des Z-2-Methyl-3-(N-formyl)-aminocrotonsäureethylesters vor.

1.1.1.4 Pyrolyse der 3-(N-Acyl)-aminoacrylsäureester 31 zu den Oxazinonen 16

Die Pyrolyse der 3-(N-Acyl)-aminoacrylsäureester erfolgte in einem leeren Quarzrohr (Ø 15 mm, Länge 350 mm), das mit einem Röhrenofen (Firma W.C. HERAEUS, Hanau) beheizt wurde.



Pyrolyseapparatur zur Darstellung der 1,3-Oxazin-6-one 16

Die Pyrolyse-Temperatur konnte mit einem Pt/Rh-Pt-Thermoelement an der Innenwand des Ofens gemessen werden. Das senkrecht stehende Rohr war oben mit einem kleinen, heizbaren Vorratskolben (ca. 20 ml) verbunden. Unten führte eine Spiralkühlfalle mit Temperiermantel von dem Quarzrohr über ein Schlenkgefäß und eine zweite Kühlfalle zum HV-Pumpstand.

Die Substanz wurde langsam (0.15-1.5 g/h) durch das geheizte Rohr sublimiert ($p = 10^{-4}$ Torr). Die Temperatur der ersten Kühlfalle war mit -25°C bis -30°C so gewählt, daß der abgespaltene Alkohol gerade noch nicht in Falle 1, sondern nur in Falle 2 niedergeschlagen wurde. Das Schlenkgefäß blieb zunächst noch auf Raumtemperatur, während die zweite Kühlfalle vor dem Pumpstand auf -78°C gekühlt wurde. Nach Beendigung der Pyrolyse wurde Kühlfalle 2 auf flüssig-N_2-Temperatur, das Schlenkgefäß auf -78°C gekühlt und die temperierbare Falle 1 mit heißem Wasser erwärmt. Dabei schlug sich das Oxazinon in dem Schlenkgefäß nieder, während ein rotbrauner Rückstand in der Kühlfalle blieb. Nochmalige fraktionierte Kondensation des Oxazinons lieferte ein sauberes Produkt, das im Gefrierschrank bei -30°C gelagert werden konnte.

Die Einzelheiten der Pyrolyse sowie die physikalischen Daten der Oxazinone können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Nr.	R^1	R^2	R^3	Pyrolyse-temperatur	Einwaage an 31	Ausbeute an 16
16a	H	H	H	450°C	2.1 g	0.868 g (61%)
16b	CH_3	CH_3	CH_3	600°C	9.3 g	5.513 g (79%)
16d	CH_3	CH_3	H	470°C	3.7 g[47]	1.701 g (63%)
16e	H	CH_3	CH_3	450°C	1.9 g	0.569 g (41%)

16a $C_4H_3NO_2$ (97.07) Fp 24°C (subl.)

NMR ($CDCl_3$): δ = 6.34 (dd, J = 7.0 Hz, J = 1.8 Hz, 1 H, H^3), 7.67 (d, J = 7.0 Hz, 1 H, H^2), 7.97 (br s, 1 H, H^1);

IR ($CDCl_3$): 1765 vs, 1620 s, 1545 s, 1400 m, 1369 w, 1220 s, 1163 m, 1110 s, 970 s, 830 s cm^{-1};

MS: m/e = 97 (79%), 96 (27%), 69 (88%), 68 (21%), 45 (14%), 42 (61%), 41 (14%), 40 (40%);

Hochauflösung mit Peak-Matching: Ber. 97.01638
Gef. 97.0166

UV (DME): λ_{max} = 263 nm (ε = 4015).

16b $C_7H_9NO_2$ (139.16) Fp 23-25°C (subl.)

NMR (CCl_4): δ = 1.95 (br s, 3 H), 2.11 (br s, 3 H), 2.28 (br s, 3 H);

IR (CCl_4): 2935 w, 1750 s, 1640 s, 1590 m, 1430 w, 1395 w, 1376 m, 1336 w, 1275 s, 1182 w, 1130 w, 990 m cm^{-1};

MS: m/e = 139 (24%), 111 (36%), 69 (35%), 43 (100%);

Hochauflösung mit Peak-Matching: Ber. 139.06333
Gef. 139.0633

UV (Pentan): λ_{max} = 274 nm (ε = 8800).

16d $C_6H_7NO_2$ (125.13) Fp 56-57°C (subl.)

NMR (CCl_4): δ = 2.15 (d, J = 1 Hz, 3 H), 2.36 (br s, 3 H), 5.78 (br m, 1 H);

IR ($CHCl_3$): 1745 s, 1630 s, 1580 m, 1428 m, 1390/1380 m, 1350 s, 1275 s, 1196 w, 1123 m, 1030 w, 1005 w, 950 s, 838 m cm^{-1};

MS: m/e = 125 (24%), 110 (20%), 97 (39%), 83 (10%), 68 (11%), 43 (100%);

Hochauflösung mit Peak-Matching: Ber. 125.04768
Gef. 125.0471

UV (2-Methylbutan): λ_{max} = 265 nm (ε = 7250).

16e $C_6H_7NO_2$ (125.13) Fp 42-43°C (subl.)

NMR (CCl_4): δ = 2.00 (br s, 3 H), 2.18 (br s, 3 H), 7.69 (br s, 1 H);

IR (CCl_4): 2970 w, 2925 w, 1745 s, 1625 s, 1570 m, 1385 m, 1315 w, 1253 w, 1222 s, 1136 m, 1156 w, 1010 m cm^{-1};

MS: m/e = 125 (44%), 124 (13%), 108 (13%), 97 (53%), 82 (9%), 69 (10%), 68 (14%), 56 (11%), 55 (12%), 54 (28%), 53 (12%), 52 (12%), 44 (43%), 43 (100%), 40 (23%);

Hochauflösung mit Peak-Matching: Ber. 125.04768
Gef. 125.0472

UV (DME): λ_{max} = 267 nm (ε = 4720).

1.1.2 Belichtung der Oxazinone 16

1.1.2.1 Belichtung des unsubstituierten Oxazinons 16a

Belichtung in einer Ar-Matrix

Etwa 200 mg Oxazinon 16a wurde unter Feuchtigkeitsausschluß in ein fettfrei arbeitendes Schlenkgefäß (25 ml) gebracht. Aus diesem Vorratsgefäß wurde bei -35°C bis -25°C nach Methode B 16a mit 10 Torr Ar auf das 10 K kalte KBr-Probenfenster aufkondensiert.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	1812 m, 1805 m, 1789 vs, 1783 sh, 1768 w, 1758 m, 1751 w, 1738 m, 1733 w, 1723 vw, 1624 s, 1602 vw, 1589 vw, 1578 vw, 1566 m, 1556 m, 1399 w, 1369 w, 1226 sh, 1222 s, 1217 sh, 1160 w, 1112 s, 969 m, 944 w, 831 m, 763 m, 743 w, 512 w	16a
2	45'	HBO 500W/2 Monochromator 288 nm	wie Nr. 1, zusätzlich 2141 s, 1872 w, 1839 w, 1587 m	16a 17a 32a
3	4 h 45'	HBO 500W/2 Monochromator 288 nm	wie Nr. 1, zusätzlich 2139 s, 1920 w, 1873 m, 1844/1839 m, 1585 m	16a 17a 32a

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
4	38 h 45'	HBO 500W/2 Monochromator 288 nm	2340 w, 2245 w, 2139 m, 1923 w, 1872 s, 1839 s, 1788 m, 1737 w, 1720 m, 1624 m, 1587 w, 1242 m, 1222 w, 1112 m, 1056 m, 996 w, 926 w, 877 m, 863 m, 831 w, 763 w	17a 32a 35a
5	60 h	HBO 500W/2 Monochromator 288 nm	wie Nr. 4, alle Banden schwächer, 2340 m	CO_2
6	112 h	HBO 500W/2 Monochromator 288 nm	wie Nr. 5, zusätzlich 3300 vw, 3265 vw, 2340 s, 755-735 w, 660/650 w	CO_2 HCN HC≡CH
7	20'	Hg-ND-Lampe Vycor	wie Nr. 6, es fehlen 2245 und 1788, 2340 vs, 2139 s	CO_2 17a 32a
8	5 h 20'	Hg-ND-Lampe Vycor	3300 w, 3265 w, 2340 vs, 2139 m, 755-735 m, 660/650 m	CO_2 HCN HC≡CH

Entsprechend zubereitete Proben wurden mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 313 nm bestrahlt, der Belichtungsverlauf war gleich. Verwendung von Hg-Niederdrucklampen lieferte kein Isocyanat 35a, nach 15 h Belichtungsdauer waren nur die Bruchstücke nachweisbar.

Belichtung von 16a in organischer Lösung

Eine Lösung von 15 mg 16a in 1 ml TED 111 [THF, Diethylether, 1,3-Dioxolan (alle unter N_2 über $LiAlH_4$ destilliert), im Verhältnis 1:1:1] wurde in einer RIIC-Zelle (CaF_2-Fenster, 0.1 mm Schichtdicke) mit flüssigem N_2 auf -185°C ge-

gekühlt.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	Temp. (°C)	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	-185	1755 s, 1710 m (Verunreinigung), 1625 s, 1550 m	16a
2	1 h 30'	HBO 500W/2 WG 280	-185	2135 m, 1825 m, 1565 w	16a, 17a 32a
3	-	-	-175	2135 fehlt	kein 32a
4	2 h 40'	HBO 500W/2 WG 280	-175	2340 w, 1825 s	CO_2, 17a
5	4 h 25'	HBO 500W/2 WG 280	-175	2340 m, 1825 m	CO_2, 17a

1.1.2.2 Belichtung von Trimethyloxazinon 16b

Belichtung in einer Ar-Matrix

Nach Methode B wurde bei Raumtemperatur 16b mit 27 Torr Ar auf das 10 K kalte KBr-Fenster innerhalb von 2 h 30' aufgedampft.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	1759 vs, 1648s, 1599 m, 1430 m, 1392 w, 1374 m, 1313 w, 1274 s, 1175 m, 1133 m, 1047 m, 1020 m, 998 s, 948 w, 907 w, 868 w, 765 m, 741 m, 636 w, 529 w	16b

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
2	7 h	HBO 200W WG 280	wie Nr. 1, zusätzlich 2340 w, 2130 w, 1833 w	16b, 17b 32b, CO_2
3	15 h	Hg-ND-Lampe Vycor	alle Banden von Nr. 1 schwächer, zusätzlich 2340 w, 2130 w, 1833 vw	16b, 17b 32b, CO_2

Belichtung von 16b in organischen Lösungsmitteln

Eine Lösung von 19 mg 16b in 1 ml TED lll wurde unter Feuchtigkeitsausschluß in eine RIIC-Zelle (CaF_2-Fenster, 0.1 mm Schichtdicke) gefüllt und bei verschiedenen Temperaturen belichtet.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	Temp. (°C)	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	-185	1730 s, 1640 m, 1595 m,	16b
2	1 h	HBO 500W/2 WG 280	-185	keine Veränderung	16b
3	3 h 25'	HBO 500W/2 Vycor	-185	wie Nr. 1, zusätzlich 1830 vw	16b
4	1 h	HBO 500W/2 WG 280	-100	1830 m, 1780 m, 1710 sh	17b, 16b
5	4 h 20'	HBO 500W/2 WG 280	-100	2340 w, 1830 m, 1780 s, 1730 sh, 1710 s, 1640 sh	17b CO_2
6	-	-	- 60	wie Nr. 5, 1830 w	17b, CO_2
7	-	-	RT	2340 m, 1780 s, 1715 br m	CO_2

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	Temp.	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
8	50 h	-	RT	2340 m, 1780 m, 1740 s, 1700 m, 1635 m, 1590 m	16b CO_2

Belichtung im NMR-Rohr bei -80°C

35 mg 16b wurden in einem 5 mm-Quarz-NMR-Rohr in 0.6 ml THF-D_8 gelöst und bei -80°C mit dem Hg-Höchstdruckbrenner HBO 500W/2 durch das Kantenfilter WG 280 in einem mit Methanol-Trockeneis beschickten Quarz-Dewar 8 h belichtet. Das NMR-Spektrum der belichteten Probe zeigte bei -75°C nur die Signale der Ausgangsverbindung bei δ = 1.94, 2.16 und 2.28.

Belichtung im NMR-Rohr bei Raumtemperatur

57 mg 16b wurden in 0.6 ml Diethylether-D_{10} gelöst und in einem Quarz-NMR-Rohr (Ø 5 mm) 50 h bei Raumtemperatur mit der HBO 500W/2 unter Verwendung des Wasserfilters und der Glasfilter WG 280 und CS 7-54 belichtet. Dabei färbte sich die Lösung gelblich, es fiel ein voluminöser Niederschlag aus. Das NMR-Spektrum zeigte nur eine geringe Abnahme der Banden des Oxazinons bei δ = 1.90, 2.09 und 2.21. Nach Abziehen des Lösungmittels wurde der Rückstand in $CDCl_3$ gelöst und erneut vermessen. Außer den Absorptionen der Ausgangsverbindung bei 2.0, 2.19 und 2.32 war nur eine sehr breite Absorption geringer Intensität bei 1.8 bis 2.6 zu erkennen.

Präparative Belichtung von 16b

500 mg 16b wurden in 500 ml Diethylether (über $LiAlH_4$ unter N_2 destilliert) in einer durch einen äußeren Vakuum-Mantel modifizierten Zwangsumlauf-Belichtungsapparatur bei -95°C mit dem Hg-Brenner TQ 150 durch ein M 84-Filter 42 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde bei 0°C vorsichtig abdestilliert; IR- und NMR-Spektren zeigten neben einem hohen Anteil an nicht umgesetztem Ausgangsmaterial [NMR ($CDCl_3$): δ = 1.92, 2.10 und 2.25] auch eine schwache Absorption für Acetonitril (δ = 1.87). Die übrigen Signale (δ = 1.30, 1.66, 1.75, 2.02, 2.33 und 2.50) konnten nicht zugeordnet werden.

Präparative Gaschromatographie (Säule A, 150°C, F 21) lieferte neben den geringeren Komponenten [Retentionszeit in Minuten: 3.1 (2.0%), 3.4 (5.7%), 4.5 (3.2%), 5.7 (2.7%), 7.4 (18.1%), 10.0 (2.7%) und 22.6 (9.3%)] als Hauptfraktion ein Signal mit der Retentionszeit des Ausgangsmaterials [12.8 (56.3%)]. Das NMR-Spektrum zeigte jedoch, daß auch diese Fraktion nicht einheitlich war und neben dem Oxazinon noch weitere Substanzen enthielt (Signale bei 1.75, 1.87, 2.02, 2.33 und 2.50).

Das analytische Gaschromatogramm (Säule B, 30-200°C, 8°/min, VARIAN AEROGRAPH 2700) wies mindestens 15 verschiedene Signale auf, von denen jedoch nur die intensiveren über ihr Massenspektrum charakterisiert wurden:

Peak Nr.	Retentions-zeit (min)	Massenspektrum (Intensität) (m/e) (%)	Struktur
1	3.0	-	
2	5.4	-	
3	5.9	-	
4	6.4	-	
5	6.7	122 (8.0), 114 (35), 112 (33), 99 (30), 87 (59), 72 (75), 71 (19), 70 (17), 57 (35), 45 (14), 44 (12), 43 (100), 42 (18), 40 (18)	
6	7.9	138 (8), 116 (94), 113 (20), 88 (98), 85 (17), 73 (45), 70 (22), 57 (22), 43 (100), 22 (19)	
7	8.2	141 (14), 140 (100), 113 (10), 112 (20), 98 (14), 70 (10), 56 (10), 43 (52), 42 (20), 41 (21)	
8	8.6	137 (21), 136 (100), 135 (19), 121 (15), 95 (17), 94 (23), 80 (26), 54 (79), 53 (35), 43 (33), 42 (75), 41 (12)	$C_8H_{12}N_2$
9	10.8	-	
10	11.6	139 (100), 124 (88), 111 (100), 97 (55), 69 (100), 68 (55), 43 (100), 42 (100)	16b
11	11.9	150 (5.7), 149 (30), 148 (15), 114 (12), 113 (100), 98 (42), 71 (100), 70 (100), 59 (25), 56 (92), 43 (100)	$C_{10}H_{15}N$
12	13.2	-	
13	13.5	122 (7), 114 (10), 113 (84), 98 (24), 72 (14), 71 (99), 70 (100), 56 (67), 54 (15), 43 (87), 42 (67), 41 (13), 40 (15)	$C_8H_{13}N$

Peak Nr.	Retentions-zeit (min)	Massenspektrum (Intensität) (m/e) (%)	Struktur
14	14.5	148 (17), 116 (56), 112 (16), 88 (24), 44 (15), 43 (100), 42 (17), 41 (17)	
15	17.3	199 (27), 162 (15), 154 (25), 138 (21), 128 (27), 126 (97), 116 (36), 112 (18), 111 (17), 110 (13), 88 (26), 85 (20), 84 (97), 83 (21), 82 (10), 73 (10), 70 (13), 68 (16), 67 (10), 59 (10), 57 (13), 56 (10), 43 (100), 42 (27), 41 (38), 40 (15)	

1.1.2.3 Belichtung von 2,4-Dimethyloxazinon 16d

Nach Methode B wurde 16d bei -20°C mit 50 Torr Ar innerhalb von 4 h aufgedampft.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	1787 vs, 1753 m, 1640 s, 1590 s, 1440 m, 1429 m, 1390 m, 1377 m, 1350 s, 1278 br m, 1263 m, 1198 w, 1128 br m, 1035 w, 1009 w, 955 s, 840 s	16d
2	1 h	HBO 500W/2 WG 280 CS 7-54	2340 m, 1857 s, 1609 s, 1440 w, 1428 w, 1394 m, 1377 m, 1331 m, 1259 m, 1190 s, 1148 m, 1011 m, 807 m, 794 m	17d

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
3	6 h 40'	HBO 500W/2 WG 280 CS 7-54	3320 br w, 2340 s, 1440 w, 650 w, 628/620 br w, wie Nr. 2, alle Banden schwächer	17d CO_2 CH_3CN Propin
4	15 h	HBO 500W/2 WG 280 CS 7-54	wie Nr. 3	17d, CO_2 CH_3CN Propin
5	1 h 30'	Hg-ND-Lampe Vycor	3320 w, 2340 vs, 1440 br m, 1429 br m, 1365 br m, 1258 w, 660 br m, 650 br m, 630 br m, 620 br m, keine Banden von 16d, 17d	CO_2 CH_3CN Propin

1.1.2.4 Belichtung von 4,5-Dimethyloxazinon 16e

Belichtung in einer Ar-Matrix

Das Oxazinon 16e wurde nach Methode B bei -25°C bis -15°C mit 25 Torr Ar innerhalb von 2 h aufgedampft und anschliessend belichtet.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	1766 vs, 1752 m, 1637 m, 1629 m, 1585 m, 1429 w, 1388 w, 1318 w, 1226/ 1222 s, 1138 m, 1107 w, 1015 m, 970 w, 872 w, 845 w, 761 w	16e

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
2	4 h 30'	Hg-ND-Lampe UV-AL-256 (254 nm)	wie Nr. 1, zusätzlich 2126 s, 1888 w, 1868 w, 1850 w, 1835 w, 1812 w, 1687 m	16e 17e? 32e
3	41 h	Hg-ND-Lampe UV-AL-256 (254 nm)	2269 w, 2126 vs, 1868 m, 1850 w, 1835 m, 1766 s, 1687 s, 1603 w, 1592 w, 1581 m	16e 17e? 32e
4	61 h	Hg-ND-Lampe UV-AL-256 (254 nm)	wie Nr. 3, 1766 m	
5	2 h	Hg-ND-Lampe WG 320	wie Nr. 4, 2269 m	35e
6	10 h	Hg-ND-Lampe WG 320	2269 m, 2138 sh, 2126 s, 2118 sh, 1766 s, 1752 m, 1686 w, 1603 w	16e 32e 35e
7	21 h	Hg-ND-Lampe WG 320	wie Nr. 6	
8	4 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2338 m, 2269 w, 2137 s, 2125 s, 2028 w, 1766 vw, 1686 w keine Banden von 16e	CO, CO_2 32e 35e
9	20 h 30'	Hg-ND-Lampe Vycor	2340 m, 2137 s, 2126 sh, 2028 vw, 1450 br w, 1384 m, 1321 m, 1266 w, 919 w, 733 br w	CO CO_2

Belichtung in organischem Lösungsmittel

Eine Lösung von 13 mg 16e in 1 ml Methylpropylether[88] wurde in der RIIC-Zelle (CaF_2-Fenster, 0.2 mm Schichtdicke) bei tiefen Temperaturen (fl. N_2) bestrahlt.

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	Temp. (°C)	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	-185	1736 vs, 1722 m, 1629 s, 1571 m	16e
2	1 h	HBO 500W/2 WG 305 CS 7-54	-185	2335 w, 2250 vs, 2114 m, 1736 s, 1722 w, 1660 s, 1629 s, 1571 w	16e 32e 35e
3	0'	-	-160 bis -140	wie Nr. 2, 2114 fehlt	16e 35e
4	0'	-	-120 bis -100	wie Nr. 3, 1660 w	

Belichtung von 16e bei -100°C

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	Temp. (°C)	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	-100	1740 vs, 1721 m, 1624 s, 1573 m	16e
2	40'	HBO 500W/2 WG 280 CS 7-54	-100	2330 m, 1784 s, 1699 br s	CO_2, kein 16e
3	0'	-	- 40	wie Nr. 2, 1743 w	16e
4	12 h	-	RT	1795 m, 1750 s, 1710 s, 1625 m, 1575 w	16e
5	15 h	-	+ 50	wie Nr. 4	16e

1.1.2.5 Belichtung von 2-tert-Butyl-4-methyloxazinon 16h

Ein Gemisch aus 218 mg Oxazinon 16h und 40 mg Cyclohexan wurde nach Methode B bei 0°C mit 35 Torr Ar aufgedampft und belichtet. Anschließend wurde das Photolysat in der Kühlfalle K 5 (Abb. S. 121) kondensiert und von dort in ein mit Rotaflo-Spindel-Ventilen versehenes 50 ml Schlenkgefäß (K 4) transferiert. Der Gasraum in diesem Schlenkgefäß wurde auf verschiedenen Säulen gaschromatographisch untersucht. Auf die Aufnahme von Massenspektren mußte verzichtet werden, da bei der geringen Substanzmenge, die pro Injektion erfaßt werden konnte, nicht der gewünschte Erfolg zu erzielen war.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	2980 w, 1783 vs, 1630 s, 1583 s, 1432 m, 1380 s, 1361 w, 1355 w, 1342 s, 1279 w, 1189 br w, 1089 s, 1004 w, 921 w, 850 m, 832 m, 786 m, 761 w, 609 w	16h
2	30'	HBO 500W/2 WG 280	2975 m, 2930 w, 2905 w, 2873 w, 2337 w, 2130 vw, 1876 w, 1830 s, 1783 w, 1630 w, 1609 m, 1583 vw, 1484 w, 1462 w, 1428 w, 1398 w, 1387 w, 1377 w, 1366 m, 1345 m, 1275 m, 1230 vw, 1222 w, 1179 s, 1152 m, 1128 m, 1095 w,	16h

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
2			1068 m, 1020 w, 992 w, 963 w, 906 w, 848 s, 819 m, 782 m, 740 m, 684 w, 587 w, 453 w, 431 w, 417 w	
3	4 h	HBO 500W/2 WG 280	wie Nr. 2, zusätzlich 3315 vw, 2338 s, 1440 vw, 1248 w, 1210 br w, 660/650 w, 625 br w	CO_2
4	17 h	HBO 500W/2 WG 280	3315 w, 3265 br w, 2975 m, 2930 w, 2905 w, 2873 w, 2338 s, 2275 w, 2240 vw, 2230 vw, 1830 w, 1609 w, 1474 m, 1456 m, 1440 m, 1398 vw, 1365 m, 1345 vw, 1275 vw, 1248 m, 1210 w, 1179 w, 1152 vw, 1128 vw, 1068 vw, 848 w, 819 w, 782 w, 740 w, 684 vw, 660/650 s, 625 m, 540 w	CO_2 Propin CH_3CN $\rightarrow$CN $\rightarrow C\equiv CH$ wenig 17h
5	18 h	HBO 500W/2	wie Nr. 5, kein 17h	

Gaschromatographische Trennung

Die Probennahme erfolgte direkt aus dem Gasraum des Schlenkgefäßes. Dazu wurde aus dem mit Reinststickstoff auf Atmosphärendruck belüfteten Gefäß mit einer Glasspritze eine 2 ml Gas-Probe gezogen und damit die Gas-Dosierschleife (0.25 ml Volumen) des Gaschromatographen (PE 900) gespült. Eine befriedigende Trennung aller Komponenten konnte nur auf Säulen mit Teflon als Trägermaterial erreicht werden.

Die Identifizierung der erwarteten Komponenten erfolgte über die Retentionszeiten authentischer Proben, die auf die gleiche Weise in ähnlichem Konzentrationsbereich ermittelt worden waren. Die Retentionszeiten wurden mit dem elektronischen Integrator Autolab System I bestimmt.

Versuch 1:

Säule C, Ofentemperatur 90°C, Injektortemperatur 25°C, FID, Trägergas N_2.

Zeit (sec)	Substanz	Konzentration*)
14		0.004
29		0.009
47		0.005
77		0.020
97		2.977
113	Allen	8.952
158	Propin	26.656
263	tert-Butylacetylen	28.987
577	Cyclohexan	11.842
916		0.007
1007	Acetonitril	2.651
1348	Pivalonitril	17.890
		100.000

Versuch 2:

Säule D, Ofentemperatur 65°C, Injektortemperatur 25°C, FID, Trägergas N_2.

*) Konzentrationsangaben in Flächenprozent

Zeit (sec)	Substanz	Konzentration*)
31		0.035
41		0.017
79		1.360
91		0.781
106	Allen	11.949
143	Propin	30.894
196	tert-Butylacetylen	26.306
326	Cyclohexan	5.395
508		1.993
629		0.012
656		0.006
709		0.012
758		0.012
779		0.010
839		0.003
868		0.010
880		0.011
902		0.008
922		0.004
934		0.003
965		0.014
983		0.005
998		0.019
1019		0.006
1042		0.006
1064		0.007
1211	Pivalonitril	16.809
1535	Acetonitril	4.299
		99.998

*) Konzentrationsangaben in Flächenprozent

1.2 Belichtung von 1,2,4-Triazinen 20

1.2.1 Unsubstituiertes Triazin 20a

1,2,4-Triazin wurde nach der Methode von NEUNHOEFFER[63] aus monomerem Glyoxal[89], Formamidiniumacetat (EGA) und wasserfreiem Hydrazin[90] synthetisiert und mit 15 Torr Ar bei -20°C auf das Probenfenster gedampft (Methode B). Die Absorptionsbanden der geringen Essigsäure-Verunreinigung (1774 m, 1178 w, 983 w und 636 w cm^{-1}) sind im Folgenden weggelassen.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	3075 w, 1547 w, 1513 w, 1371 vs, 1286 m, 1158 m, 1128 w, 1099 w, 1043 s, 956 m, 840 m, 766 s, 708 w	20a
2	15'	HBO 500W/2 WG 320	wie Nr. 1, zusätzlich 3230 w, 745 w, 731 w	
3	2 h	HBO 500W/2 WG 320	3283 w, 3231 m, 756 m, 751 s, 742 m, 740 sh	
4	18 h	HBO 500W/2 WG 320	3283 s, 3265 w, 3234 sh, 3231 vs, 2093 vw, 756 m, 751 vs, 742 s, 740 sh	
5	30'	Hg-ND-Lampe Vycor	wie Nr. 4, 3265 m, 2093 w	
6	2 h 30'	Hg-ND-Lampe Vycor	wie Nr. 5,	HCN HC≡CH

Die Belichtung verlief bei Verwendung des Filters WG 345 völlig gleich.

1.2.2 Trimethyl-1,2,4-triazin 20b

Belichtung in einer Ar-Matrix

Trimethyl-1,2,4-triazin wurde nach NEUNHOEFFER[65] aus Acetamidiniumchlorid (MERCK), Diacetyl (EGA) und wasserfreiem Hydrazin[90] dargestellt. Die in Ar bei 10 K isolierte Substanz (Methode B, Raumtemperatur, 65 Torr) zeigte ein IR-Spektrum, das sich auch bei 14-stündiger Bestrahlung mit 2 Hg-ND-Lampen (Vycor-Filter) nicht nennenswert veränderte.

Belichtung in organischen Lösungsmitteln

Eine Lösung von 0.2 mg/ml in 2-Methyltetrahydrofuran (unter N_2 über $LiAlH_4$ destilliert) wurde in der RIIC-Zelle (Quarz-Fenster, 1 mm Schichtdicke) UV-spektroskopisch untersucht.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	Temp. (°C)	UV-Banden [nm (E)]	Struktur
1	0'	-	-185	365 (0.21) 261 (1.40)	20b
2	40'	HBO 200W/2 WG 305	-185	wie Nr. 1	
3	3 h	Hg-ND-Lampe Vycor	-185	wie Nr. 1	
4	15'	Hg-ND-Lampe Vycor	-160	wie Nr. 1	
5	35'	Hg-ND-Lampe Vycor	-150	365 (0.09) 261 (1.25)	

Eine zweite Probe (0.5 mg/ml) in Diethylether/THF im Verhältnis 1:1 wurde in der gleichen Zelle bestrahlt.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	Temp. (°C)	UV-Banden [nm (E)]	Struktur
1	0'	-	-115	373 (0.32) 262 (3.10)	20b
2	15'	HBO 200W/2 WG 305	-115	Endabsorption 273 (1.00) 247 (2.00) 225 (3.00)	
3	5'	HBO 200W/2	-115	wie Nr. 2	
4	10'	Hg-ND-Lampe Vycor	-115	wie Nr. 2	
5	5'	-	+ 20	315 sh (0.28) 255 (1.85)	
6	1 h	-	+ 20	258 (1.95)	

1.2.3 5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin 20e

Aus Diacetyl (EGA), wasserfreiem Hydrazin[90] und Formamidinacetat (EGA) wurde nach NEUNHOEFFER[63a] 5,6-Dimethyltriazin 20e dargestellt und mit 10 Torr Ar bei -10°C aufgedampft (Methode B). Die so zubereitete Probe wurde bei 10 K mit Hg-Niederdruck- und Hg-Höchstdrucklampen bestrahlt.

Belichtungsverlauf:

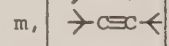
Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	3052 vw, 3002 w, 2960 w, 2925 w, 1528 vs, 1435 m, 1424 w, 1418 m, 1410 w, 1401 m, 1371 s, 1331 s, 1324 s, 1254 w, 1189 m, 1152 w, 1019 w, 1003 w, 988 w, 956 m, 882 m, 753 w, 712 m, 605 vw, 512 w, 390 w	20e
2	15'	HBO 500W/2 WG 280	wie Nr. 1, zusätzlich 3300 br vw, 3160 vw	
3	3 h 15'	HBO 500W/2 WG 280	wie Nr. 1, aber alle Banden schwächer, 3300 vw, 3195 w, 3160 m, 1435 s	
4	18 h 15'	HBO 500W/2 WG 280	3300 w, 3195 m, 3160 s, 2975 w, 2935 w, 2870 w, 1528 m, 1440 s, 1425 vw, 1420 w, 1412 vw, 1401 w, 1372 m, 1330 w, 1189 w, 1019 w, 1003 w, 988 w, 956 m, 882 w, 857 br w, 760 br w, 714 w, 605 br w	CH_3CN, HCN, Propin, Butin
5	1 h	HBO 500W/2	wie Nr. 4	
6	3 h	Hg-ND-Lampe Vycor	wie Nr. 4	

1.3 Belichtung von Tri-tert-butylcyclopropenylazid 24c

Di-tert-butylcyclopropenylketon[67] wurde unter den von CIABATTONI[46] beschriebenen Bedingungen mit tert-Butyl-

lithium alkyliert, der entstandene Ether mit HBF_4 gespalten und das Tri-tert-butylcyclopropenylium-tetrafluoroborat isoliert. Bei Raumtemperatur erhielten wir mit NaN_3 das ölige Tri-tert-butylcyclopropenylazid, das im Gefrierschrank kristallisierte und dort unzersetzt aufbewahrt werden konnte. Bei 0°C wurde 24c mit 20 Torr Ar (Methode B) aufgedampft und anschließend belichtet.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	2978 s, 2963 sh, 2925 w, 2900 m, 2861 m, 2095 vs, 1810 vw, 1778 w, 1468 m, 1453 m, 1379 m, 1352 m, 1276 w, 1265 sh, 1258 m, 1227 w, 1212/1208 m, 1194 w, 1160 w, 1088 vw, 1069 m, 1016 w, 901 m, 831 w, 797 m, 633 w	24c
2	6'	HBO 500W/2 UV-IL 313	wie Nr. 1, aber geringere Intensität, 1276 m, 1200 w	
3	51'	HBO 500W/2 UV-IL 313	2980 s, 2958 sh, 2930 w, 2903 w, 2870 w, 2095 m, 1779 w, 1471 m, 1455 m, 1382 w, 1361 sh, 1356 m, 1280 m, 1247 w, 1214 w, 1204 m, 1120 vw, 1086 vw, 1070 vw, 1018 vw, 972 vw, 904 w, 844 vw, 835 w	wenig 24c, 
4	3 h	Hg-ND-Lampe Vycor	wie Nr. 3, Absorptionen von 24c schwächer	

1.4 Belichtung von Trimethyl-1,2,3-triazin 23b

Das Triazin wurde auf die von CLOSS[44] beschriebene Weise synthetisiert und bei Raumtemperatur (Methode B) mit 40 Torr Ar aufgedampft.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	3000 w, 2970 w, 2933 w, 2870 w, 1559/1553 vs, 1545/1540 vs, 1441 s, 1430 w, 1396 s, 1386 m, 1380 s, 1369 s, 1356 s, 1088 w, 1009 s, 999 m, 659 w, 612 w, 571 m	23b
2	40'	HBO 200W/2 WG 280 CS 7-54	2975 m, 2935 s, 2883 w, 1539 w, 1533 w, 1545 w, 1540 w, 1441 vs, 1396 w, 1386 w, 1380 w, 1356 w, 1038 w, 1019 vw, 999 vw, 571 w	CH_3CN

2 Versuche zur Darstellung von Cyclobutadien und Tetrahedran

2.1 Belichtung des "richtigen Dienons" 2,3,4-Tri-tert-butylcyclopentadienon 5d-R

2.1.1 Bildung des 1,2,3-Tri-tert-butylbicyclo[2.1.0]-pent-2-en-5-ons 52d-R

Belichtung von 5d-R in organischer Lösung (IR und UV) (siehe auch 2.2.2)

12.3 mg (50 µmol) 5d-R wurden mit entgastem Rigisolve auf 1 ml aufgefüllt und die Lösung in eine dicht verklebte Zelle (Ø 25 mm, 1.5 mm Schichtdicke, BaF_2) blasenfrei eingefüllt. Die Zelle wurde mit Schrauben verschlossen und verklebt. Die so präparierte Probe wurde bei -140°C in der Kältemaschine CSA 202 belichtet und der Verlauf der Reaktion UV- und IR-spektroskopisch verfolgt.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	Banden IR (cm^{-1})	Banden UV [nm (E)]	Struktur
1	0'	-	1690 vs	420 (0.95)	5d-R
2	10'	HBO 500W/2 WILD CS 7-59	1770 br s	Endabsorption 325 (1.00)	52d-R
3	5'	HBO 500W/2 WG 305 CS 7-54	2120 m	405/425 (0.70)	3d
4	7 h	HBO 500W/2 WG 305 CS 7-54	keine Veränderung		

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	Banden IR (cm^{-1})	Banden UV [nm (E)]	Struktur
5	23 h	Hg-ND-Lampe Vycor	+)	400 sh (0.7) Endabsorption 330 (1.0)	

+) Die Lösung wurde mit KBr verrieben und als Pressling vermessen: 3000-2860 s, 1705 w, 1475/1465 m, 1388 m, 1370 s, 1210 m, 670 w

Eine zweite Probe wurde auf gleiche Weise zubereitet und nach vorstehender Methode bis einschließlich Nr. 3 belichtet. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Zelle geöffnet und in die gelbe Lösung Sauerstoff geblasen. Die Probe entfärbte sich sofort und zeigte im UV-Spektrum nur Endabsorption ab 285 nm (E = 1.00).

Belichtung von 5d-R für NMR-Studien

Darstellung von Hexadeuterodimethylether[91]

Ein 100 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührfisch und Tropftrichter wurde über einen Intensivkühler, der die Messung der Temperatur des Kühlmediums erlaubte, mit einer Spiralkühlfalle mit zwei Hähnen verbunden. Über den einen Hahn konnte die Apparatur evakuiert bzw. mit N_2 belüftet werden. 3.8 g (165 mmol) Na wurden in kleinen Stücken in den Kolben gegeben, die anhaftenden Lösungsmittelreste im N_2-Strom entfernt. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren wurden 50 ml Methanol-D_4 (MERCK) aus dem Tropftrichter

zügig hinzugegeben. Nach Abklingen der zunächst heftigen Reaktion wurde etwa 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt bis alles Na gelöst war, die Kühler-Temperatur von 0°C auf -50°C gesenkt und innerhalb 30 Minuten 10 ml (158 mmol) CD_3J (MERCK) zur Na-Methylat-Lösung getropft. Erst nach sechsstündigem Refluxieren (Bad-Temperatur 60°C) wurde die Kühlfalle von Raumtemperatur auf -78°C gekühlt und die Rückflußkühler-Temperatur auf -25°C bis -20°C erhöht. Nach einer Stunde wurden beide Hähne vor und hinter der Kühlfalle geschlossen, der Kolben mit dem Kühler gegen einen mit einem Hahn versehenes Schlenkgefäß ausgetauscht. Nach Einfrieren des Kühlfalleninhaltes mit flüssigem N_2 evakuierte man die gesamte Apparatur und kondensierte anschließend im geschlossenen System den Ether bei einer Bad-Temperatur von -150°C bis -120°C in das mit flüssigem N_2 gekühlte Schlenkgefäß. Man erhielt 5.8 g (70.6%) perdeuterierten Dimethylether hoher Reinheit (das Gaschromatogramm [Säule B, Raumtemperatur] zeigt einen Gehalt > 99.9% an).

Darstellung von Octadeuteroethylmethylether[92]

In der oben beschriebenen Apparatur wurden 1.8 g (78 mmol) Na mit 40 ml Methanol-D_4 und 8 g (70 mmol) Ethylbromid-D_5 (MERCK) umgesetzt. Der Ether wurde bei einer Kühler-Temperatur von 5°C bis 10°C abdestilliert. Das umkondensierte Produkt [3.3 g (69.3%)] enthielt noch etwa 1% Tetradeuteroethen.

Belichtung von 5d-R

In einem zum Abschmelzen vorbereiteten 12 mm-NMR-Rohr wurden 123 mg (0.5 mmol) Cyclopentadienon 5d-R mit etwa 5 µl TMS versetzt. An der Vakuumlinie wurde zuerst 1 ml Ethylmethylether-D_8, dann 1.5 ml Dimethylether-D_6 einkondensiert und das Röhrchen nach Entgasen der Lösung abgeschmolzen. Die Belichtung erfolgte in einem Dewar-Gefäß aus DURAN, durch das von unten kaltes Stickstoffgas strömte. Der Belichtungs-Dewar war direkt auf einem Flüssig-N_2-Vorratsbehälter (200 l) angebracht, in dem eine über einen Platin-Sensor gesteuerte Heizung für das rasche Verdampfen des flüssigen N_2 sorgte. In dieser Anordnung konnten bequem Temperaturen bis etwa -170°C erreicht und über lange Zeit konstant gehalten werden. Die Bestrahlung geschah bei -130°C mit einem Hg-Höchstdruckbrenner HBO 500W/2 (Filterkombination CS 7-59/H_2O/WILD). Nach 27 Stunden war die Lösung farblos, am Boden des Röhrchens setzten sich farblose Kristalle ab.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum (Meßtemperatur -126°C) waren die Signale der Ausgangsverbindung bei δ = 32.00, 32.40, 32.85, 35.49, 35.71, 36.85, 119.89, 144.34, 165.77, 182.37 und 203.16 verschwunden. Statt dessen traten neue Peaks bei δ = 27.45, 30.09, 30.58, 31.15, 33.36, 34.39, 35.24, 54.24, 146.28, 147.64 und 206.97 auf. Dem gekoppelten Spektrum entnahm man die Kopplungskonstanten für C-5 ^2J = 2.0 Hz und C-4 ^1J = 183.7 Hz, während die ^1J-Kopplungskonstante der tert-Butylgruppen den erwarteten Wert von 125 Hz aufwies.

Wegen der geringen Löslichkeit des Bicyclus 52d-R in dem Ether-Gemisch wurde das ^{1}H-NMR-Spektrum in einem Gemisch aus Dimethylether-D_6 und Methylcyclohexan-D_{14} (2:1) mit wenig TMS aufgenommen. In einem 5 mm-Röhrchen wurde wie oben beschrieben eine Lösung von 27 mg 5d-R in 0.5 ml Lösungsmittel hergestellt und bei -130°C 3 h mit derselben Strahlungsquelle belichtet. Die Lösung war nahezu farblos, der Bicyclus kristallisierte nicht aus. Bei -100°C zeigte das ^{1}H-NMR-Spektrum neben den Lösungsmittel-Signalen ein Singulett bei δ = 2.85 für das Brückenkopf-H-Atom und eine nicht ganz aufgelöste Signalgruppe für die drei tert-Butylgruppen bei δ = 1.20, 1.15 und 1.10. Bei -80°C dokumentierten die Resonanzen des Monocyclus 5d-R bei δ = 5.41, 1.42 und 1.33 die beginnende thermische Rückreaktion. Die Signale von 52d-R erschienen jetzt bei δ = 2.76, 1.18, 1.13 und 1.06.

Die Geschwindigkeit der Isomerisierung wurde durch wiederholtes Integrieren der Signale bei δ = 5.41 und 2.76 verfolgt. Innerhalb von 20 Minuten wuchs das Integral bei δ = 5.41 von 7 auf 13 mm, während das bei δ = 2.76 von 19 auf 12.5 mm abnahm. Für die genaue Bestimmung der Halbwertszeit wäre eine längere Meßdauer erforderlich gewesen, die jedoch aus apparativen Gründen nicht möglich war. Wir schätzten daher die Halbwertszeit auf 40 Minuten bei -80°C.

2.1.2 Belichtung des "richtigen Dienons" 5d-R in einer Ar-Matrix

2.1.3 Bildung des "falschen Dienons" 5d-F

4 mg (16 µmol) 5d-R wurden in die Substanzkammer des Aufdampfofens[60] eingewogen und über einen Zeitraum von 8 h mit 70 Torr Ar aus dem schwach geheizten Ofen (≈ 40°C) aufgedampft (Methode C).

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	3010 w, 2975-2940 vs, 2910 m, 2868 w, 1706 vs, 1482 s, 1460 m, 1388 s, 1358 s, 1274 m, 1246 w, 1221 m, 1205 vw, 1195 w, 1181 s, 1065 m, 1014 w, 906 w, 823 m, 756 vw, 630 vw	5d-R
2	12 h	HBO 500W/2 Monochromator 405 nm	2980-2960 vs, 2910 m, 2872 w, 1837 w, 1811 w, 1797 s, 1784 s, 1478 m, 1464 w, 1389 m, 1361 s, 1220 m, 1197 w, 1176 w, 1141 m, 1100 w, 1068 vw, 1053 vw, 1026 vw, 1010 w, 981 w, 894 m, 842 vw, 821 vw, 761 w, 740 m	52d-R
3	3 h	HBO 500W/2 Monochromator 313 nm	3070 vw, 2985-2945 vs, 2930 vw, 2904 w, 2867 m, 2127 s, 1796 w, 1705 w, 1484 sh, 1478 s, 1465 m, 1389 m, 1359 vs, 1274 vw, 1251 w, 1237 w,	56

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
3			1220 s, 1197 w, 1155 w, 1053 w, 1015 vw, 1003 w, 954 vw, 830 vw, 764 w, 744 w, 667 w	
4	3 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2980-2960 vs, 2900 w, 2864 m, 2135 s, 2100 br w, 1710/1706 s, 1477 br s, 1460 br m, 1391 m, 1360 br vs, 1306 br w, 1293 br w, 1275 w, 1252 br w, 1237 w, 1220 w, 1200 w, 1187 vw, 1170 w, 1070 br w, 869 w, 860 w, 829 w, 764 w	CO 5d-R 5d-F 58/59
5	15 h	HBO 500W/2 Monochromator 405 nm	wie Nr. 4, zusätzlich 1837 vw, 1811 vw, 1797 w, 1784 w, 1710 s	CO 5d-F 52d-R
6	3 h	HBO 500W/2 Monochromator 313 nm	wie Nr. 4, zusätzlich 2135 s, 2127 sh, 1710 s	CO 56 5d-F

2.1.4 Belichtung des tricyclischen Ketons 53d-R in einer Ar-Matrix

3 mg (12 µmol) 53d-R wurden mit dem Aufdampfofen bei Raumtemperatur zusammen mit 30 Torr Ar in 4 h aufkondensiert (Methode C) und wie folgt belichtet.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	2967 vs, 2937 w, 2909 w, 2871 w, 1785 vs, 1485 w,	53d-R

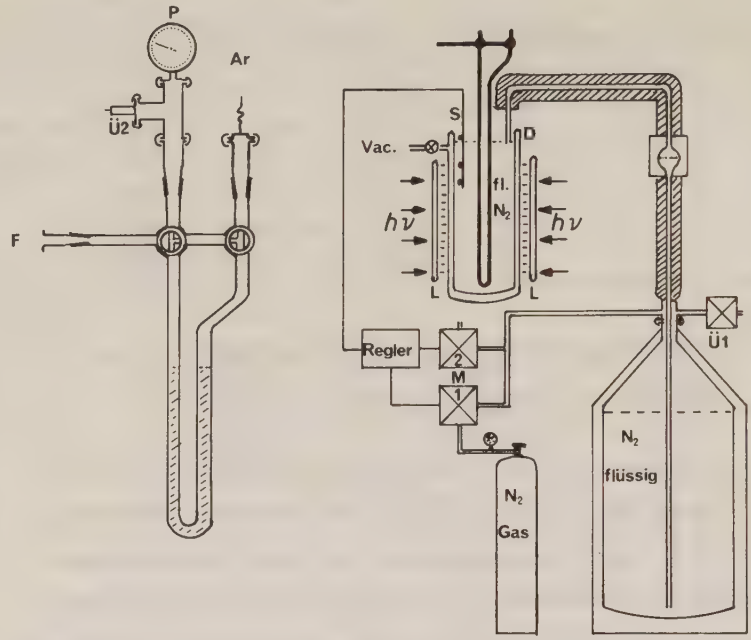
Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1			1477 w, 1465 m, 1450 m, 1391 s, 1366 s, 1285 m, 1227 w, 1224 sh, 1218 w, 1208 vw, 1151 w, 1110 w, 1084 w, 906 w, 856 m, 851 w, 677 w, 620 w, 580 vw	
2	3 h	HBO 500W/2 Monochromator 313 nm	wie Nr. 1	53d-R
3	4 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2975-2960 vs, 2909 w, 2871 w, 2135 w, 2105 s, 1785 s, 1709/1706 m, 1490 sh, 1481 sh, 1478 m, 1465/1459 m, 1390 m, 1362 s, 1283 w, 1250 vw, 1219 w, 1168 vw, 1105 br w, 1072 vw, 906 vw, 856 w, 830 vw	CO 5d-R 5d-F 57/58
4	14 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2975-2960 vs, 2909 w, 2871 w, 2135 m, 2105 s, 1782 vw, 1711 s, 1490 w, 1481 m, 1478 m, 1459 m, 1390 m, 1362 s, 1311 w, 1295 w, 1250 w, 1234 m, 1209 w, 1168 w, 856 vw	CO 5d-F 57/58
5	42 h	Hg-ND-Lampe Vycor	wie Nr. 4, zusätzlich 2135 s, 2105 m, 1711 s	CO, 5d-F 57/58
6	105 h	Hg-ND-Lampe Vycor	wie Nr. 5, zusätzlich 2135 s, 2105 w, 1711 s	CO 5d-F $\rightarrow$C≡CH $\rightarrow$C≡C$\leftarrow$

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
7	20 h	Hg-ND-Lampe	2970 vs, 2909 w, 2871 w, 2135 s, 1711 s, 1482 w, 1475 br w, 1459 m, 1390 m, 1362 s, 1311 w, 1295 br w, 1250 br w, 1234 w, 1209 br w, 1168 w, 856 w	CO >C≡CH >C≡C<

2.2 Belichtung von Tri-tert-butylcyclobutadien 3d

2.2.1 Bestrahlung von 3d in einer Ar-Matrix

50 mg (0.2 mmol) 5d-R wurden in das abgebildete U-Rohr gegeben. Unter Vakuum wurden etwa 2 ml Neopentan (Dimethylpropan) bei -30°C einkondensiert und unter vorsichtigem Umschütteln (Überdruck!) das Cyclopentadienon in Lösung gebracht. Die Temperatur sollte dabei 0°C nicht überschreiten. Anschließend wurden noch 15 ml Propan bei -78°C einkondensiert und mit der Neopentan-Lösung gemischt. Das so präparierte U-Rohr wurde unter Kühlung auf -78°C in einen evakuierten Quarz-Dewar eingeführt, der sofort mit flüssigem N_2 gefüllt wurde. Die tiefgekühlte Lösung wurde 12 h mit dem Hg-ND-Reaktor unter Verwendung des Fluoreszenz-Einsatzes 410 nm bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels mit einer Diffusionspumpe bei -140°C (fl. N_2/Petrolether) erhielten wir das reine Cyclobutadien 3d als orangefarbenen Feststoff. Durchleiten von Ar (30 Torr, 3 h) über die auf -25°C gekühlte Probe lieferte nach dem Aufdampfen auf das 10 K gekühlte KBr-Fenster eine klare Matrix von reinem Tri-tert-butylcyclobutadien in Ar.



Apparatur zur Darstellung von Tri-tert-butylcyclobutadien

U-Rohr		Belichtungsapparatur mit N_2-Nachfüllanlage	
Ü	Überdruckventil	Ü	Überdruckventil
P	Druckanzeige	M 1,2	Magnetventile
Ar	Matrixgas-Zuleitung	L	Leuchtstoff-Einsatz
F	Flansch	D	Quarz-Dewar
	1. Lösungsmittel	Vac.	Pumpe für Dewar
	2. Vakuumlinie	S	Niveau-Fühler (fl.N_2)
	3. Kryostat		Regler (Sensoren, Ventile)
			N_2-Druckgasflasche
			N_2-flüssig-Vorratsbehälter

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	3060 vw, 2980 vs, 2898 s, 2860 s, 1481 sh, 1477 s, 1458 br m, 1389 m, 1383 m, 1358 vs, 1272 vw, 1251 m, 1236 w, 1220 s, 1196 m, 1155 w, 1095 vw, 1075 vw, 1053 w, 1022 vw, 1002 w, 956 w, 941 vw, 920 w, 830 vw, 742 m, 693 vw, 664 w, 608 vw, 470 br w	3d
2	150 h	Hg-ND-Lampe Vycor	3315 w, 2975-2950 vs, 2850 sh, 1484 s, 1477 s, 1469 s, 1462 s, 1389 m, 1363 vs, 1287 w, 1251 s, 1209 m, 626 br w	>—C≡CH >—C≡C—<

Zur Identifizierung der Photolyseprodukte wurden die beiden Acetylene unter gleichartigen Bedingungen IR-spektroskopisch vermessen.

Vergleichsspektren von Di-tert-butylacetylen und tert-Butylacetylen

Etwa 1 ml des betreffenden Acetylens wurde in ein Reagenzglas mit WESTEF-Schliff gegeben und an die Vakuumlinie angeschlossen (V 2, Abb. S. 121). Nach Einfrieren und Entgasen der Substanzprobe wurde in den leeren Vorratskolben A Substanz bis zu einem Druck von ≈ 1 Torr einge-

bracht und sofort mit reinem Ar auf 760 Torr aufgefüllt. Von dem so erhaltenen Gemisch wurden 50 Torr über das Dosierventil V 8 auf das gekühlte Probenfenster (KBr) gedampft (Methode A).

Belichtungsverlauf:

Di-tert-butylacetylen

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	2970 vs, 2948 m, 2913 w, 2900 w, 2861 w, 1478 s, 1461 s, 1389 s, 1362 s, 1288 vs, 1209 s, 981 w	>C≡C<
2	60 h	Hg-ND-Lampe Vycor	unverändert	

tert-Butylacetylen

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	3315 m, 2984 vs, 2958 w, 2940 w, 2903 w, 2872 w, 1477 m, 1363 s, 1250 vs, 1205 m, 628 vs, 539 w	>C≡CH
2	60 h	Hg-ND-Lampe Vycor	unverändert	

Die in organischen Lösungsmitteln zusätzlich auftretenden Banden bei 2135 m und 2100 s (tert-Butylacetylen) und 490 m cm^{-1} (Di-tert-butylacetylen) konnten in der Ar-Matrix nicht beobachtet werden. Sie sind daher für die Identifizierung der als Spaltprodukte auftretenden Acetylene ungeeignet.

2.2.2 Belichtung von Tri-tert-butylcyclobutadien in organischen Lösungsmitteln

IR- und UV-Messungen siehe Versuch 2.1.1

Belichtung von 3d in organischer Lösung (NMR)

23 mg (93 µmol) 5d-R wurden in ein 5 mm-Quarz-NMR-Rohr gegeben, das zwischen dem üblichen Abschmelzschliff und dem Röhrchen noch einen HV-Hahn hatte. Nach Zugabe von 10 µl TMS wurde Dimethylether-D_6 und Ethylmethylether-D_8 (1.5:1) einkondensiert, das Röhrchen nur mit dem Hahn verschlossen, aber nicht abgeschmolzen. Zweistündige Belichtung durch ein DURAN-Dewar-Gefäß bei -130°C mit einem Hg-Höchstdruckbrenner HBO 500W/2 (Filterkombination CS 7-59/H_2O/WILD) lieferte glatt die farblose Lösung des Hausenons. Weiterbelichten durch die Filter CS 7-54/H_2O/WG 305 führte unter Aufschäumen zur Bildung des orangeroten Cyclobutadiens-3d. Nach zwei Stunden war keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten. Die Probe wurde an der Vakuumlinie entgast und abgeschmolzen. Das ^{1}H-Spektrum zeigte bei -80°C neben den kleinen Signalen bei δ = 1.32 und 1.35 (geringe Verunreinigung durch 5d-R und 5d-F) nur die drei scharfen Resonanzen des Cyclobutadiens: δ = 1.03 (18 H), 1.13 (9 H) und 5.44 (1 H). 60-stündige Bestrahlung in dem glasig erstarrten Lösungsmittelgemisch bei -196°C mit einem Hg-ND-Reaktor durch Vycor-Filter ließ das NMR-Spektrum unverändert. Erst die Bestrahlung bei höheren Temperaturen in dem jetzt fluiden Lösungsmittel (-130°C, Quarz-Dewar, Vycor-Reaktor) führte nach 64 Stunden zur nahezu vollständigen Umsetzung

des Cyclobutadiens. Signale bei δ = 1.16 (Di-tert-butylacetylen), 1.20 und 2.58 (tert-Butylacetylen) markierten die Spaltung in die beiden Acetylene. Sonst waren in dem breiten Signalberg zwischen 1.0 und 1.5 nur die Signale von falschem Dienon bei 1.32 und Cyclobutadien bei 1.05 sicher zu identifizieren. Weiter traten bei δ = 0.85, 1.00, 1.12 und 1.25 kleine Signale oder Schultern auf. Das acetylenische Proton bei 2.58 hatte nur 1/10 der Intensität des Ausgangscyclobutadien-Protons (5.44).

Die Identität von tert-Butylacetylen wurde durch Zugabe einer authentischen Probe des Acetylens nachgewiesen, da insbesondere die Lage des acetylenischen Protons sehr empfindlich auf Temperaturschwankungen und Änderungen in der Zusammensetzung des Lösungsmittels reagierte. So erschien dieses Signal in CCl_4 bei Raumtemperatur bei 1.75, in Ether-D_{10} (Raumtemperatur) bei 2.01, bei -80°C bei 2.40 und schließlich in unserem Lösungsmittelgemisch bei -90°C bei 2.53 bis 2.68 (je nach Verhältnis der Komponenten). Bei Zugabe von tert-Butylacetylen zu der belichteten Probe wuchsen lediglich die Signale bei 2.85 und 1.20 stark an. Neue Signale konnten nicht beobachtet werden.

2.3 Belichtung von Tetra-tert-butylcyclopentadienon 5c

2.3.1 Bestrahlung von 5c in einer Ar-Matrix

7 mg (23 µmol) Cyclopentadienon 5c wurden aus dem beheizten Ofen (≈ 60°C) mit 50 Torr Ar innerhalb von 4 h auf das Probenfenster kondensiert (Methode C).

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	3034 w, 3018 w, 2998 m, 2975-2960 vs, 2920 m, 2890 sh, 2870 sh, 1691 vs, 1489 s, 1460 m, 1396/1391 s, 1361 vs, 1284 s, 1224 m, 1211 m, 1200 m, 1186 w, 1176 s, 1095 s, 1020 s, 970 w, 951 s, 931 br w, 919 w, 876 w, 854 s, 798 m, 789 m, 731 m, 710 m, 616 vw, 596 vw	5c
2	30 h	HBO 500W/2 Monochromator 405 nm	keine Veränderung	
3	23 h	HBO 500W/2 WG 280	keine Veränderung	
4	4 h	Hg-ND-Lampe Vycor	wie Nr. 1, zusätzlich 2069 w, 1762 m, 1743 s, 1467 w, 1330 w, 1042 vw, 972 w, 835 w, 818 vw, 749 vw	5c 53c 59
5	18 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2970 vs, 2930 w, 2870 w, 2146 vw, 2135 w, 2077/ 2070 s, 1762 m, 1743 s, 1691 s, 1679 sh, 1488/ 1482 br m, 1460 s, 1396/1391 s, 1377 vw, 1361 s, 1331 w, 1285 m, 1274 w, 1260 w, 1225 br m, 1186 w, 1176 m, 1095 m, 1044 w, 1020 w, 973 w,	CO 5c 53c 59

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
5			951 m, 915 w, 888 w, 854 m, 835 br w, 819 vw, 798 w, 789 w, 725 vw, 748 vw, 731 w, 710 w	
6	58 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2970 vs, 2938 w, 2910 w, 2870 m, 2146 w, 2135 s, 2077 s, 2070 sh, 1762 w, 1743 w, 1691 w, 1480 br s, 1461 br s, 1413 vw, 1390 s, 1375 w, 1360 vs, 1351 sh, 1328 vw, 1300 w, 1283 m, 1259 w, 1225/1215/1209/ 1198 m, 1173 w, 1155 vw, 1094 w, 1076 br w, 1057 vw, 1042 w, 1020 br w, 970 br vw, 948 w, 888 br m, 852 w, 840 br w, 796 w, 774 w, 729 vw, 708 vw, 692 vw, 587 vw, 430 vw	CO 53c 59 >C≡C<
7	127 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2970 vs, 2938 w, 2910 w, 2870 m, 2146 sh, 2135 vs, 2077 s, 1480 m, 1461 vs, 1450 w, 1390 m, 1375 m, 1360 vs, 1351 w, 1300 w, 1283 m, 1259 vw, 1225 w, 1215 sh, 1209 m, 1189 sh, 1155 w, 1094 vw, 1076 br w, 1057 vw, 1042 w, 1020 w, 888 br m, 840 br vw, 774 vw, 587 vw, 430 w	CO 59 >C≡C<
8	385 h	Hg-ND-Lampe Vycor	wie Nr. 7 2077 m	

In einem zweiten Versuch wurden 11 mg 5c, wie oben beschrieben, aufgedampft und 504 h (21 Tage) mit Hg-ND-Lampen belichtet. Das IR-Spektrum zeigte noch immer eine intensive Keten-Bande (2077/2070 cm^{-1}). Das gesamte Photolysat wurde, während die Probe auf Raumtemperatur aufwärmte, in einem mit gasförmigem, kalten N_2 auf -140°C gekühlten und mit Molekularsieb A 5 gefüllten Röhrchen aufgefangen (Adsorptionsrohr C, siehe Abb. S. 121). Das Röhrchen war 150 mm lang (Ø 6 mm), mit einem Kühlmantel und einer Widerstandsheizung ausgerüstet und konnte an beiden Enden mit HV-Ventilen (V 11, V 12) verschlossen werden. Nach dem Auftauen des Röhrchens wurde die Apparatur zwischen Injektorblock und Säule eines Gaschromatographen geschaltet und das Photolysat bei gleichzeitigem Erwärmen des Röhrchens auf ca. 100°C mit Helium auf die Säule (B) gespült. Nach insgesamt 40 min Elutionszeit wurde die Säulentemperatur langsam (6°/min) von 20°C auf 150°C erhöht.

Das Gaschromatogramm zeigte mindestens 23 mehr oder weniger gut getrennte Peaks in dichter Folge. Für die intensivsten Signale sind nachfolgend die Daten angegeben:

Peak Nr.	Retentionszeit (min)	Massenspektrum (Intensität) (m/e) (%)	Struktur
1	49.5	138 (11), 123 (21), 95 (6) 81 (26) 69 (15), 57 (11), 56 (33), 53 (8)	≻C≡C≺
2	51.5		
3	53.8		
4	54.8		

Peak Nr.	Retentions-zeit (min)	Massenspektrum (Intensität) (m/e) (%)	Struktur
5	55.6		
6	56.0	153 (7), 152 (54), 138 (10), 137 (80), 109 (13), 106 (14), 97 (19), 95 (67), 91 (37), 83 (15), 82 (8), 80 (8), 79 (21), 77 (19), 69 (14), 67 (29), 65 (13), 58 (20), 57 (100), 56 (51), 55 (57), 53 (24), 52 (7)	
7	56.8		
8	58.8		
9	59.7		
10	60.0	166 (7), 165 (46), 164 (10), 150 (10), 137 (11), 123 (14), 121 (15), 118 (100), 117 (100), 115 (36), 112 (10), 109 (11), 107 (11), 105 (60), 103 (22), 95 (12), 93 (9), 92 (9), 91 (61), 83 (13), 81 (14), 79 (14), 78 (8), 69 (19), 67 (11), 65 (20), 63 (11), 58 (15), 57 (89), 50 (7)	
11	60.5		
12	61.1		
13	61.6		
14	62.8		
15	63.7		
16	64.5		
17	65.3	221 (25), 220 (80), 206 (16), 205 (79), 177 (14), 164 (20), 163 (80), 150 (37), 149 (83), 148 (13), 147 (11), 137 (10),	

Peak Nr.	Retentions-zeit (min)	Massenspektrum (Intensität) (m/e) (%)	Struktur
17		136 (14), 135 (82), 134 (14), 133 (33), 123 (8), 121 (82), 119 (55), 115 (9), 109 (12), 108 (14), 105 (62), 97 (25), 94 (7), 93 (25), 91 (60), 81 (16), 79 (27), 77 (35), 67 (16), 58 (10), 57 (100), 55 (55), 53 (20), 51 (9)	
18	67.7		
19	68.7		
20	70.3		
21	71.3		
22	72.2		
23	74.3	221 (5), 220 (43), 206 (21), 205 (100), 202 (7), 163 (25), 149 (19), 133 (20), 123 (5), 121 (12), 109 (14), 97 (11), 91 (13), 79 (6), 77 (6), 96 (20), 58 (6), 57 (50), 55 (20)	

Lediglich bei dem ersten Peak war mit Di-tert-butylacetylen eine Strukturzuordnung möglich. Die anderen Hauptkomponenten konnten anhand dieser Daten nicht aufgeklärt werden.

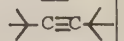
2.3.2 Belichtung der isolierten Photoprodukte in einer Ar-Matrix

2.3.2.1 Tetra-tert-butyltricyclo[2.1.0.$0^{2,5}$]pentan-3-on 53c

Das tricyclische Keton 53c wurde nach Methode B bei 35°C mit 65 Torr Ar aufgedampft und belichtet.

Belichtungsverlauf:

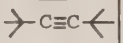
Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	2963 vs, 2934 w, 2913 w, 2873 m, 1762 vs, 1745 w, 1482 m, 1467 m, 1461 m, 1392/1389 s, 1366/1362 s, 1326 m, 1312 w, 1274 m, 1261 w, 1226 s, 1203 w, 972 m	53c
2	2 h 15'	HBO 500W/2 CS 7-54 WG 280	wie Nr. 1	
3	1 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2968 vs, 2920 br w, 2873 m, 2131 w, 2078 s, 1762 vs, 1482 m, 1461 s, 1391 s, 1366/1362/ 1359 s, 1351 sh, 1326 w, 1280 vw, 1274 w, 1260 w, 1225 m, 1216 sh, 1203 w, 972 vw, 910 vw, 850 vw, 830 vw	CO 7c 53c 59
4	5 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2966 vs, 2924 w, 2900 w, 2873 w, 2132 s, 2078 s, 1762 m, 1480 br m, 1461 s, 1392 m, 1359 vs, 1351 sh, 1280 br w, 1260 br w, 1216 m, 1040 w	CO 7c 59 >C≡C<
5	26 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2971 vs, 2932 w, 2908 w, 2870 w, 2232 w, 2135 s, 2078 s, 1478 m, 1462 s, 1390 m, 1361 s, 1351 w, 1288 m, 1255 vw, 1216/ 1209 m, 888 w	CO 7c 59 >C≡C<

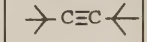
Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
6	80 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2980-2963 vs, 2932 w, 2868 w, 2232 m, 2135 vs, 2079 s, 1477 m, 1461 s, 1389 m, 1375 w, 1361 vs, 1351 m, 1288 m, 1209 m, 888 w	CO 7c 59 
7	115 h	Hg-ND-Lampe Vycor	wie Nr. 6, 2078 m	

2.3.2.2 Belichtung von Tetra-tert-butylcyclopropenylketen 59

Das Keten 59 wurde nach Methode B bei Raumtemperatur mit 25 Torr Ar aufgedampft und mit einer Hg-ND-Lampe bestrahlt.

Belichtungsverlauf:

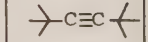
Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	2968 vs, 2877 w, 2870 w, 2078 s, 1762 m, 1490 sh, 1481 m, 1466 sh, 1459 m, 1389 s, 1361 br s, 1221 br w, 1192 w, 1080 w, 964 vw, 863 vw, 843 w, 613 m	59
2	16 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2969 vs, 2933 vw, 2910 vw, 2870 w, 2135 m, 2078 s, 1482 br w, 1461 m, 1390 br m, 1377 w, 1361 br s, 1351 sh, 1281 br w, 1255 br vw, 1220 br vw, 1206 w, 1096 br w, 885 br vw, 610 w	CO 59 

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
3	64 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2975-2930 vs, 2910 sh, 2870 w, 2135 s, 2078 w, 1478 br m, 1461 s, 1440 sh, 1390 br m, 1377 w, 1361 s, 1300 br vw, 1285 br w, 1206 br w, 880 br w, 610 br w	CO 

2.3.2.3 Belichtung von Tetra-tert-butyltetrahedran 7c

Das Tetrahedran 7c wurde nach Methode B bei 0°C innerhalb von 3 h mit 25 Torr Ar aufgedampft. Das IR-Spektrum deutete mit einer schwachen Bande bei 2077 cm^{-1} auf eine geringe Verunreinigung durch Keten 59 hin.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	2962 vs, 2942 sh, 2928 w, 2900 w, 2865 w, 1475 w, 1461 m, 1351 vs, 1216 s	7c
2	37 h	Hg-ND-Lampe Vycor	2969 vs, 2930 sh, 2910 m, 2865 w, 1478 br w, 1460 m, 1388 br w, 1371 sh, 1359 br m, 1351 sh, 1285 br w, 1206 br vw, 880 br w	

2.3.2.4 Belichtung von Tetra-tert-butylcyclobutadien 3c

Belichtung in einer Ar-Matrix

10 mg Tetrahedran 7c wurden unter Vakuum in ein Schmelzpunktsröhrchen eingeschmolzen und bei 138°C 30 min thermolysiert. Das Röhrchen wurde in die Aufdampf-Apparatur (Methode B) gegeben, die Apparatur evakuiert, das Röhrchen zerbrochen und das orangefarbene Cyclobutadien unter gelinder Erwärmung (Fön) mit 50 Torr Ar aufgedampft.

Belichtungsverlauf:

Nr.	Zeit	Lampe/Filter	IR-Banden (cm^{-1})	Struktur
1	0'	-	3028 vw, 3009 w, 2970 vs, 2922 m, 2910 m, 2872 w, 1482 s, 1396 sh, 1390 s, 1364/1361 s, 1358 s, 1221 m, 1208 m, 1194 m, 1081 m, 968 m, 868 vw, 852 vw, 842 m, 778 vw	3c
2	22 h	HBO 500W/2 CS 7-54 WG 280	2968 vs, 2933 w, 2910 w, 2870 w, 1482 m, 1462 m, 1391 s, 1359 br s, 1239 vw, 1216 m, 1209 vw, 1194 m, 1081 m, 968 m, 868 vw, 842 w, 778 vw	3c 7c
3	64 h	HBO 500W/2 CS 7-54 WG 280	2968 vs, 2931 w, 2910 m, 2870 w, 1481 m, 1461 s, 1390 s, 1357/1351 s, 1216 m, 1206 vw, 1101 w, 1082 w, 968 w, 841 w	3c 7c

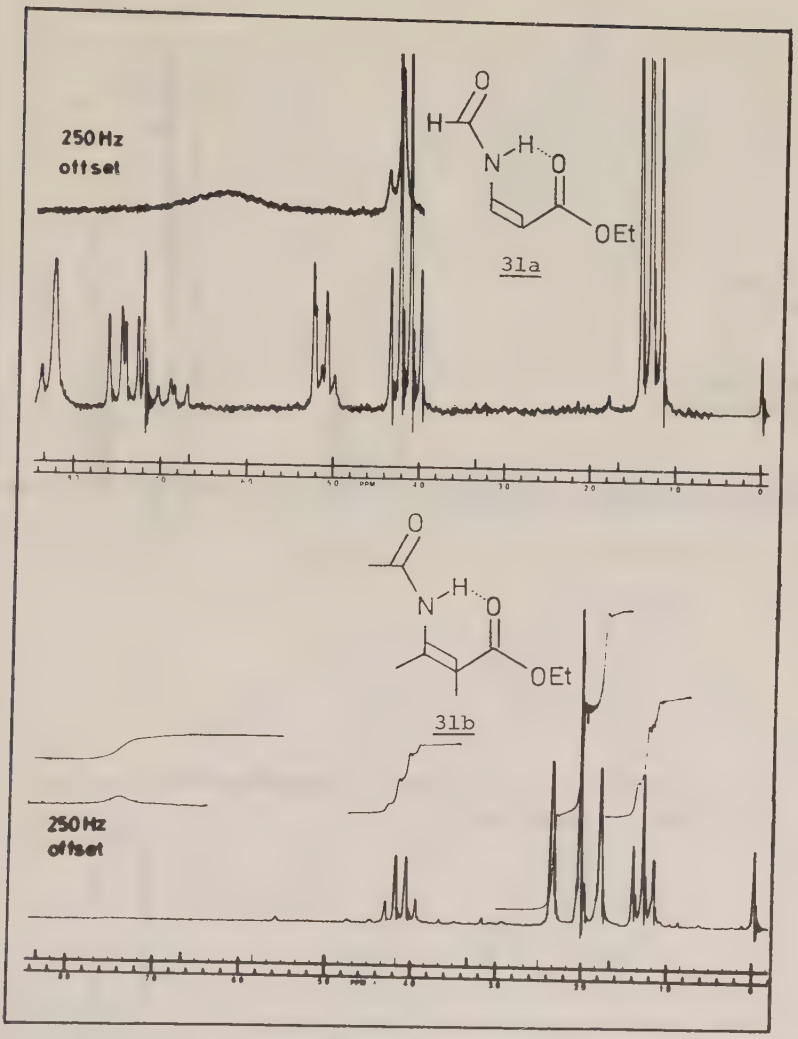
Belichtung in Nujol (UV)

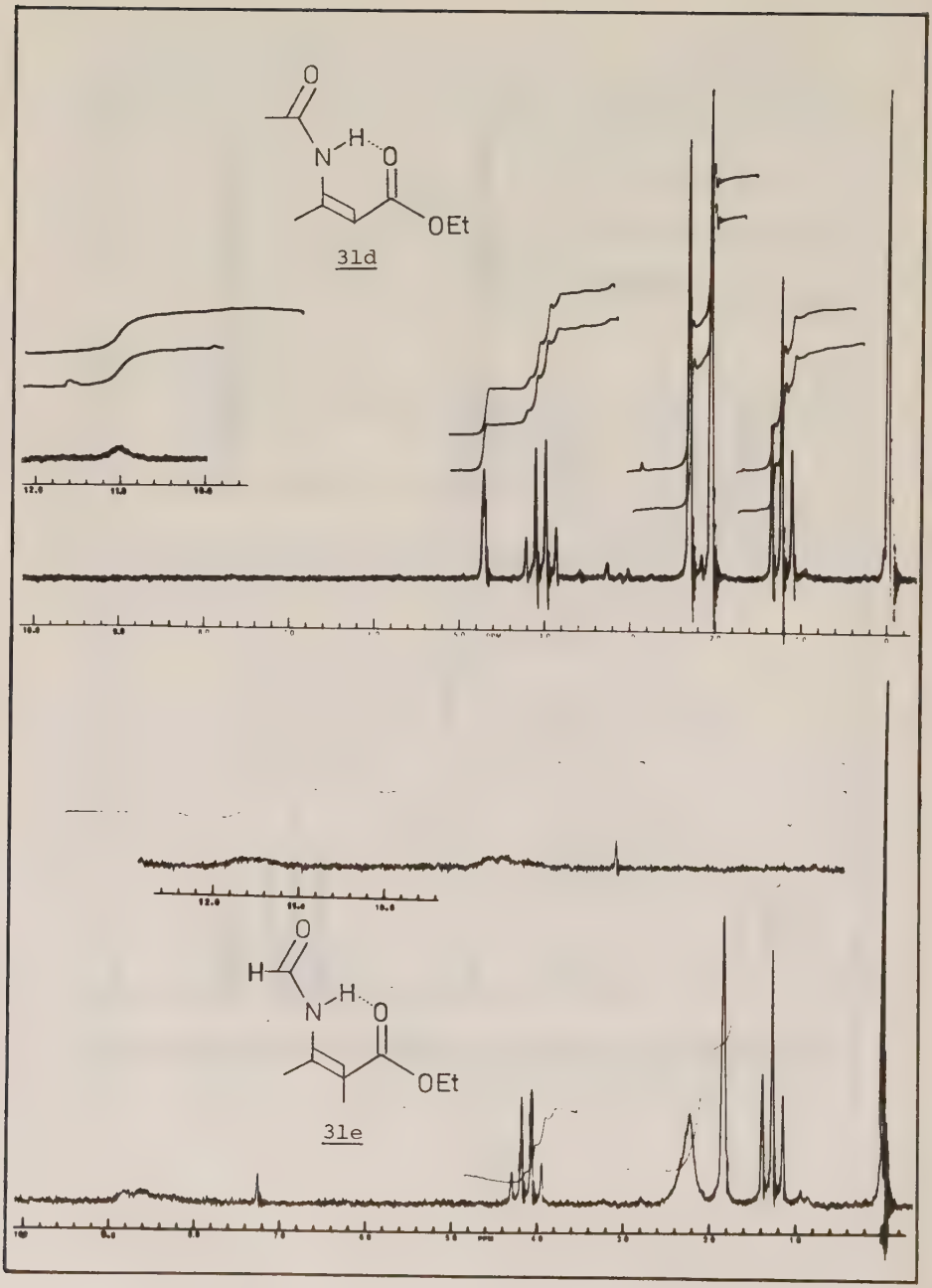
Eine Lösung von 3.7 mg (1.35×10^{-5} mol) 7c in 0.566 ml Nujol (2.37 mmol/l 7c) wurde in eine Quarz-Küvette mit verschließbarem Rohransatz (1 mm Schichtdicke) unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit gefüllt und abwechselnd thermolysiert und photolysiert.

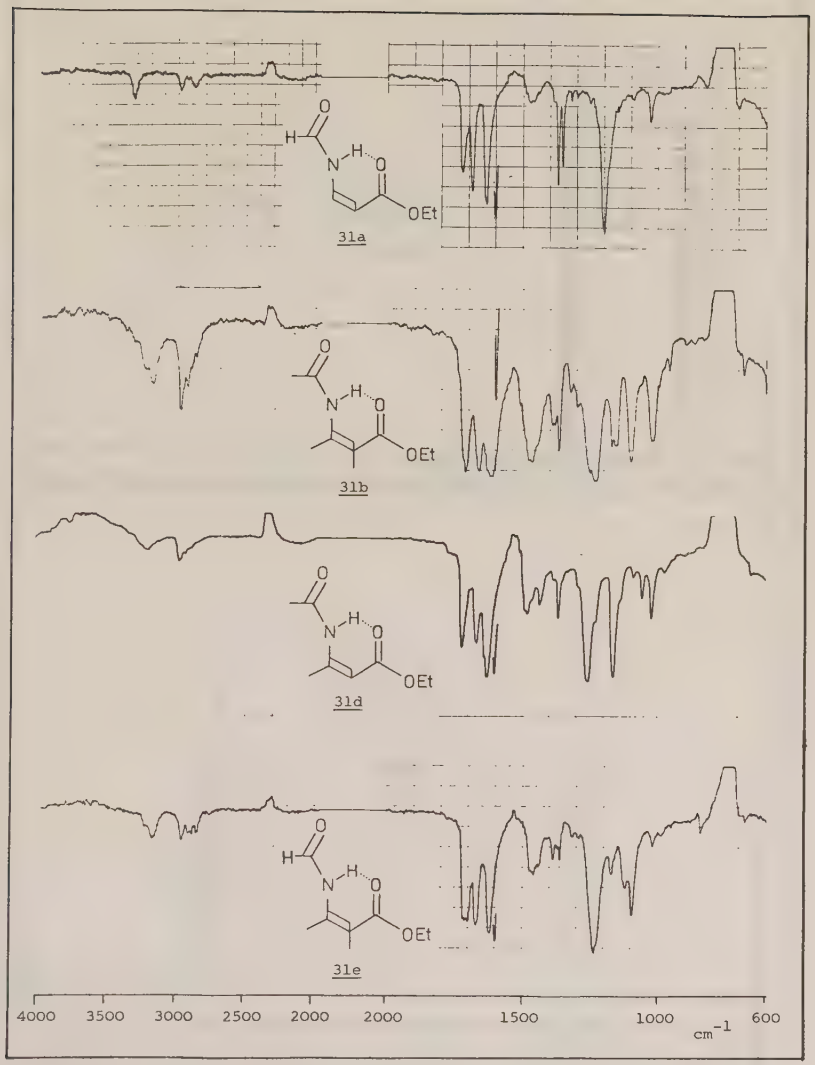
Reaktionsverlauf:

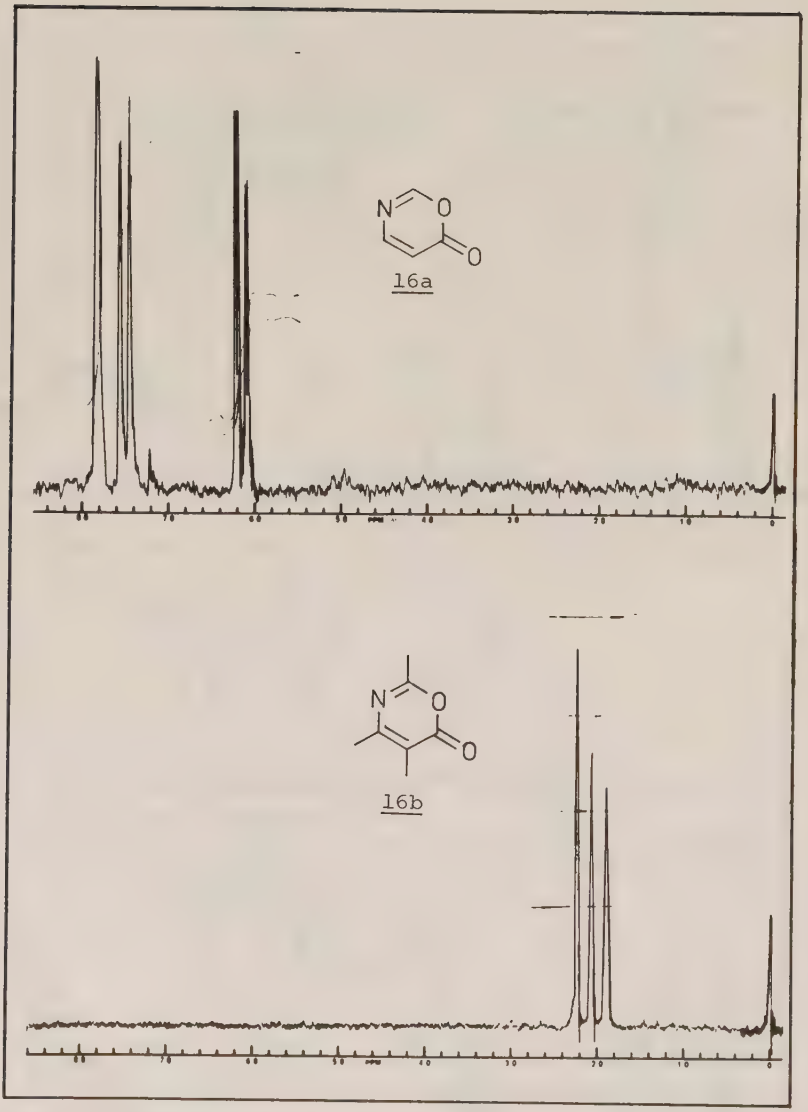
Nr.	Zeit	Lampe/Filter	Temp. (°C)	UV-Banden [nm (E)]	Struktur
1	0'	-	20	Endabsorption 250 (1.00)	7c
2	45'	-	130	425 (0.09) Endabsorption 279 (1.00)	3c
3	11 h	HBO 500W/2 CS 7-54 WG 280	20	365 (0.04) Endabsorption 261 (1.00)	7c
4	2 h	-	130	425 (0.06) 365 (0.07) Endabsorption 276 (1.00)	3c
5	6 h	Hg-ND-Lampe Vycor	20	Endabsorption 263 (1.00)	7c

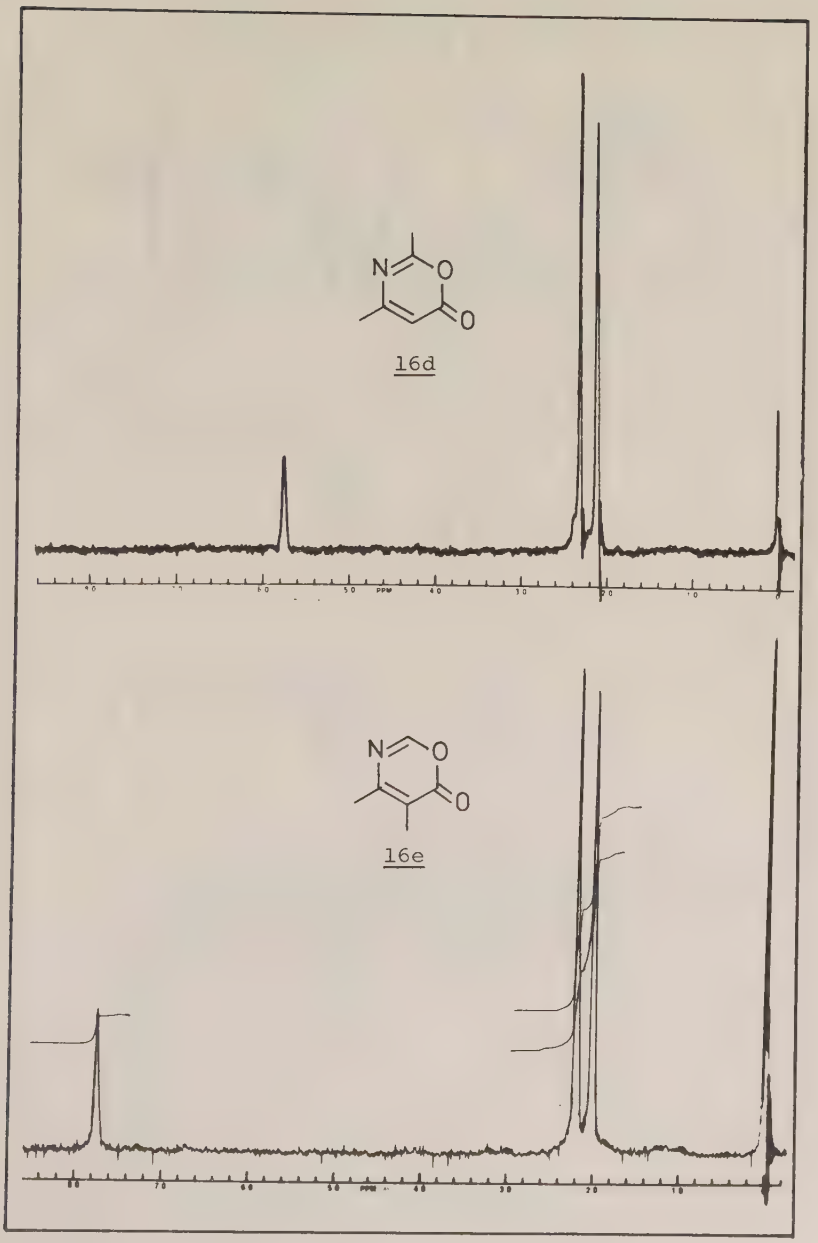
E SPEKTREN

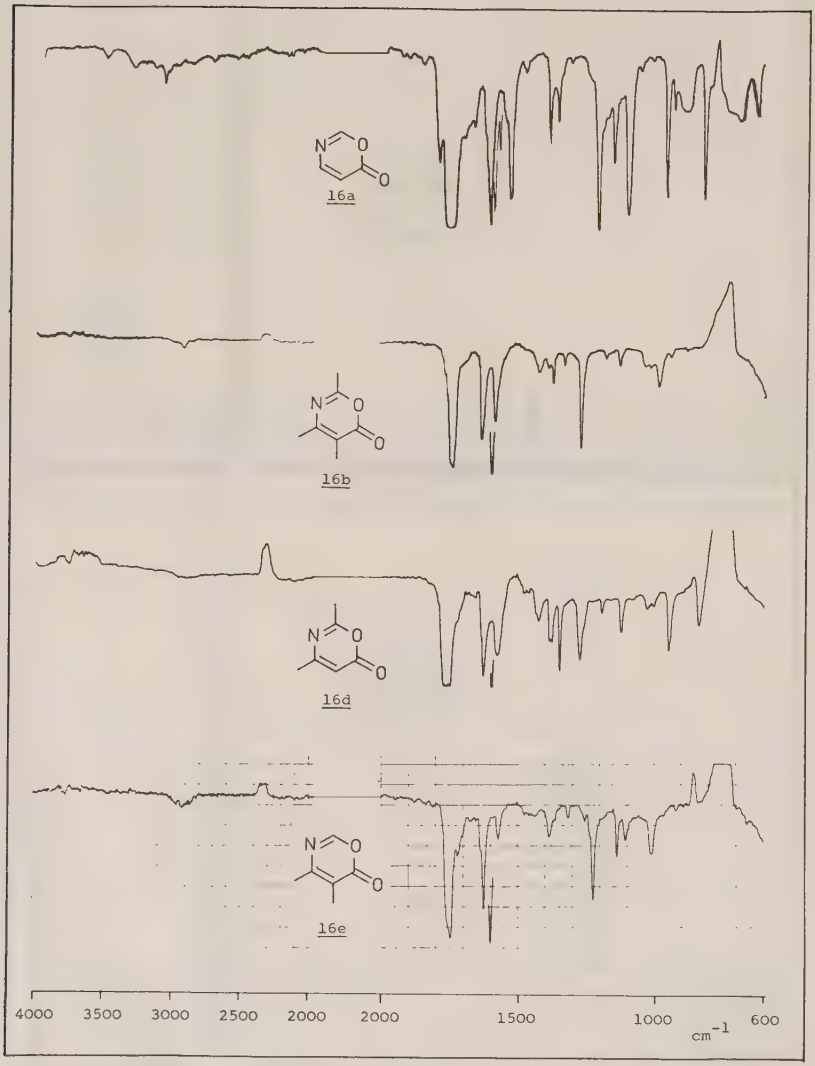


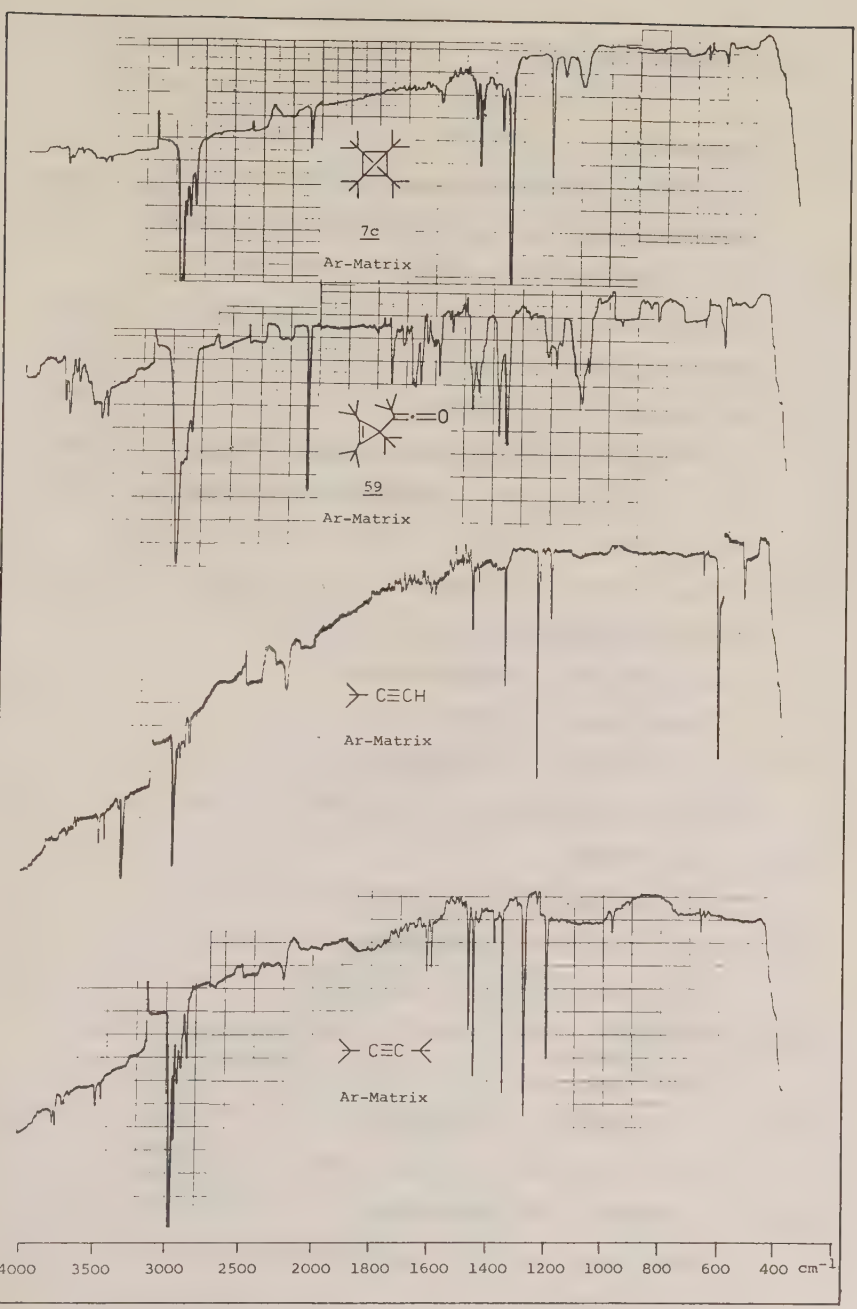

O
N
H
O
OEt
31d
O
H
N
H
O
OEt
31e


31a
31b
31d
31e
4000
3500
3000
2500
2000
2000
1500
1000
600
cm-1


16a
16b


N
O
O
16d
N
O
O
16e


16a
16b
16d
16e
4000
3500
3000
2500
2000
2000
1500
1000
600
cm-1


7c
Ar-Matrix
59
Ar-Matrix
C≡CH
Ar-Matrix
C≡C
Ar-Matrix
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm-1

F LITERATURVERZEICHNIS

[1] E. HÜCKEL,
Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1938.

[2] Zusammenfassung: G. MAIER,
Angew. Chem. 86, 491 (1974), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 425 (1974).

[3] R. GOMPPER u. G. SEYBOLD,
in "Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry", Vol. 11, ed. by T. NOZOE, Hirokawa Publishing Comp. Inc., Tokyo 1977.

[4] M.J.S. DEWAR, M.C. KOHN u. N. TRINAJSTIC,
J. Am. Chem. Soc. 93, 3437 (1971).

[5] B.A. HESS, Jr. u. L.J. SCHAAD,
J. Org. Chem. 41, 3058 (1976).

[6] M.J.S. DEWAR u. N. TRINAJSTIC,
Theor. Chim. Acta 17, 235 (1970).

[7] W.Th. BORDEN,
J. Am. Chem. Soc. 97, 5968 (1975).

[8] M.J.S. DEWAR u. H.W. KOLLMAR,
J. Am. Chem. Soc. 97, 2933 (1975).

[9] E.A. HALEVI, F.A. MATSEN u. T.L. WELSHER,
J. Am. Chem. Soc. 98, 7090 (1976).

[10] M.J.S. DEWAR u. A. KOMORNICKI,
J. Am. Chem. Soc. 99, 6174 (1977).

[11] H. KOLLMAR u. V. STAEMMLER,
J. Am. Chem. Soc. 99, 3583 (1977).

[12] N.C. BAIRD,
Tetrahedron 26, 2185 (1970).

[13] J.M. SCHULMAN u. Th. J. VENANZI,
J. Am. Chem. Soc. 96, 4739 (1974).

[14] W.J. HEHRE u. J.A. POPLE,
J. Am. Chem. Soc. 97, 6941 (1975).

[15] M.J.S. DEWAR,
Privatmitteilung.

[16] H. KOLLMAR,
Vortrag GDCh-Hauptversammlung, München 1977.

[17] M.C. BÖHM u. R. GLEITER,
Tetrahedron Lett. 1978, 1179.

[18] H.A. STAAB,
Einführung in die theoretische organische Chemie,
S. 52, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

[19] I.H. HILLIER u. V.R. SAUNDERS,
J.C.S. Chem. Comm. 1970, 1233.

[20] B.M. ADGER, M. KEATING, C.W. REES u. R.C. STORR,
J.C.S. Chem. Comm. 1973, 19.
C.W. REES, R.C. STORR u. P.J. WHITTLE,
Tetrahedron Lett. 1976, 4647.

[21] G. SEYBOLD, U. JERSAK u. R. GOMPPER,
Angew. Chem. 85, 918 (1973), Angew. Chem. Int. Ed.
Engl. 12, 847 (1973).

[22] W.W. PAUDLER u. R.E. HERBENER,
J. Heterocycl. Chem. 4, 244 (1967).

[23] R.D. CHAMBERS u. J.R. MASLAKIEWICZ,
J.C.S. Chem. Comm. 1976, 1005.

[24] W. STEGLICH, E. BUSCHMANN u. O. HOLLITZER,
Angew. Chem. 86, 596 (1974), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 533 (1974).

[25] U. SCHÄFER,
Diplom-Arbeit, Marburg 1974.

[26] O.L. CHAPMAN, C.L. McINTOSH u. J. PACANSKY,
J. Am. Chem. Soc. 95, 614 (1973).

[27] G. MAIER, H.-G. HARTAN u. T. SAYRAC,
Angew. Chem. 88, 252 (1976), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 226 (1976).

[28] R.G.S. PONG, B.-S. HUANG, J. LAURENI u. A. KRANTZ,
J. Am. Chem. Soc. 99, 4153 (1977).

[29] S. MASAMUNE, N. NAKAMURA u. J. SPADARO,
J. Am. Chem. Soc. 97, 918 (1975).

[30] Ph.B. SHEVLIN u. A.P. WOLF,
J. Am. Chem. Soc. 92, 406 (1970).

[31] H.A. STAAB, E. WEHINGER, W. THORWART,
Chem. Ber. 105, 2290 (1972).

[32] L.B. RODEWALD u. HAK-KI LEE,
J. Am. Chem. Soc. 95, 623 (1973).

[33] L.T. SCOTT u. M. JONES, Jr.,
Chem. Rev. 72, 181 (1972).
J.F. LIEBMAN u. A. GREENBERG,
Chem. Rev. 76, 311 (1976).

[34] G. MAIER, H.P. REISENAUER u. H.-A. FREITAG,
Tetrahedron Lett. 1978, 121.

[35] G. MAIER u. A. ALZĒRRECA,
Angew. Chem. 85, 1056 (1973), Angew.Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1015 (1973).

[36] S. MASAMUNE, N.NAKAMURA, M. SUDA u. H. ONA,
J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973).

[37] H. KIMLING u. A. KREBS,
Angew. Chem. 84, 952 (1972), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 932 (1972).

[38] a) G. MAIER u. St. PFRIEM,
Angew. Chem. 90, 551 (1978).
b) St. PFRIEM,
Dissertation, Marburg 1978.

[39] A. ALZÉRRECCA,
Dissertation, Marburg 1974.

[40] W. STEGLICH u. E. BUSCHMANN,
Privatmitteilung.

[41] A. KRANTZ u. B. HOPPE,
J. Am. Chem. Soc. 97, 6590 (1975).

[42] O. BUCHARDT (ed.),
Photochemistry of Heterocyclic Compounds,
J. Wiley, New York 1976.

[43] K.E. WILZBACH u. D.J. RAUSCH,
J. Am. Chem. Soc. 92, 2178 (1970).

[44] G.L. CLOSS u. A.M. HARRISON,
J. Org. Chem. 37, 1051 (1972).

[45] M. SUDA,
Vortrag Org. Chem. Koll., Marburg 1976.

[46] R. CURCI, V. LUCCHINI, G. MODENA, P.J. KOCIENSKI u. J. CIABATTONI,
J. Org. Chem. 38, 3149 (1973).

[47] C.A. GROB,
Helv. Chim. Acta 33, 1787 (1950).

[48] M. CONRAD u. W. EPSTEIN,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20, 3052 (1887).

[49] W. STEVENS u. A. VAN ES,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 83, 1287 (1964).

[50] W.E. BACHMANN, G.I. FUJIMOTO u. E.U. RAUNIO,
J. Am. Chem. Soc. 72, 2533 (1950).

[51] S.I. MILLER u. R. TANAKA,
in "Selective Organic Transformations" I,
ed. by B.S. THYAGARAJAN, J. Wiley, New York 1970.

[52] R.C. PAUL, K.S. SOOCH, O.C. VAIDYA u.
SURAJ PRAKASH NARULA,
Ind. J. Chem. 8, 939 (1970).

[53] G. TOTH,
Acta Chim. (Budapest) 64, 101 (1970),
ct. CA 72, 120904f.

[54] D.H. WILLIAMS u. I. FLEMING,
Spektroskopische Methoden in der organischen
Chemie, 2. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

[55] O.L. CHAPMAN, C.L. McINTOSH u. J. PACANSKY,
J. Am. Chem. Soc. 95, 244 (1973).

[56] R.G.S. PONG u. J.S. SHIRK,
J. Am. Chem. Soc. 95, 248 (1973).

[57] R.G.S. PONG, B.-S. HUANG, J. LAURENI u. A. KRANTZ,
J. Am. Chem. Soc. 99, 4154 (1977).

[58] J.G. CALVERT u. J.N. PITTS,
Photochemistry, J. Wiley, New York 1966.

[59] G. MAIER, H.-G. HARTAN u. H.P. REISENAUER,
unveröffentlicht.

[60] H.P. REISENAUER,
Dissertation, Marburg 1977.

[61] Ch.P. POOLE, Jr. u. R.S. ANDERSON,
J. Chem. Phys. 31, 346 (1959).

[62] H.E. HALLAM (ed.),
Vibrational Spectroscopy of Trapped Species,
J. Wiley, New York 1973.

[63] a) H. NEUNHOEFFER u. H. HENNIG,
Chem. Ber. 101, 3952 (1968).
b) W.W. PAUDLER u. J.M. BARTON,
J. Org. Chem. 31, 1720 (1966).

[64] Ch. M. KING u. E.R. NIXON,
J. Chem. Phys. 48, 1685 (1968).

[65] H. NEUNHOEFFER, H. HENNIG, H.-W. FRÜHAUF u.
M. MUTTERER,
Tetrahedron Lett. 1969, 3147.

[66] F. LAHAMANI u. B. IVANOFF,
Tetrahedron Lett. 1967, 3913.

[67] J. CIABATTONI, E.C. NATHAN, A.E. FEIRING u.
P.J. KOCIENSKI,
Org. Synthesis 54, 97, J. Wiley, New York 1974.

[68] A. SCHWEIG u. K.-W. SCHULTE,
Privatmitteilung.

[69] G. MAIER u. R. BAUMGÄRTNER,
unveröffentlicht.

[70] H.-G. HARTAN,
Dissertation, Marburg 1976.

[71] U. MENDE,
Dissertation, Karlsruhe 1969.
G. FRITSCHI,
Dissertation, Karlsruhe 1971.
G. MAIER, G. FRITSCHI u. B. HOPPE,
Tetrahedron Lett. 1971, 1463.
F. BOSSLET,
Dissertation, Marburg 1972.
B. HOPPE,
Dissertation, Marburg 1973.

[72] W.D. STOHRER u. R. HOFFMANN,
J. Am. Chem. Soc. 94, 1661 (1962).

[73] W. THIEL u. A. SCHWEIG,
Tetrahedron Lett. 1978, 1841.

[74] P.v.R. SCHLEYER,
Privatmitteilung.

[75] W.v.E. DOERING u. M. POMMERANTZ,
Tetrahedron Lett. 1964, 961.

[76] a) A. OHNO, D.J. GROSSE u. R.E. DAVIS,
Tetrahedron Lett. 1968, 959.
b) HOUBEN-WEYL,
Methoden der organischen Chemie, Bd. IV, Teil 3,
S. 592, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

[77] S. MASAMUNE,
Privatmitteilung.

[78] W. SAUER,
Diplom-Arbeit, Marburg 1975.

[79] W. SAUER,
Dissertation, Marburg 1977.

[80] G. MAIER, W. MAYER, C. HAACKE u. R. ASKANI,
Angew. Chem. 85, 1057 (1973), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1016 (1973).

[81] G. MAIER u. H.P. REISENAUER,
Tetrahedron Lett. 1976, 3591.

[82] K.B. LIPKOWITZ u. R. LARTER,
Tetrahedron Lett. 1978, 33.

[83] K. MALSCH,
Diplom-Arbeit, Marburg 1978.

[84] B. MEYER,
Low Temperature Spectroscopy,
Elsevier, Amsterdam 1971.

[85] M. MOSKOVITS u. G.A. OZIN,
Cryochemistry,
J. Wiley, New York 1976.

[86] F.H. VERHOEK,
J. Am. Chem. Soc. 58, 2577 (1936).

[87] R. HUISGEN, K. HERBIG, A. SIEGL u. H. HUBER,
Chem. Ber. 99, 2526 (1966).

[88] A. MICHAEL u. F.D. WILSON,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 2569 (1906).

[89] C. HARRIES u. P. TEMME,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 165 (1907).

[90] HOUBEN-WEYL,
Methoden der organischen Chemie, Bd. X, Teil 2,
S. 689, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1967.

[91] R.M. KENNEDY, M.SAGENKAHN u. J.G. ASTON,
J. Am. Chem. Soc. 63, 2267 (1941).

[92] J. CASANOVA, Jr.,
J. Chem. Educ. 40, 41 (1963).

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

G. MAIER u. U. SCHÄFER,
Tetrahedron Lett. 1977, 1053.

G. MAIER, U. SCHÄFER, W. SAUER, H. HARTAN, R. MATUSCH u. J.F.M. OTH,
Tetrahedron Lett. 1978, 1837.

G. MAIER, S. PFRIEM, U. SCHÄFER u. R. MATUSCH,
Angew. Chem. 90, 552 (1978).

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten

in Marburg:
Aurich, Bär, Bäßler, Berger, Berndt, Cherdron, Dehnicke, Dimroth, Ebert, Fischer, Försterling, Fröhlich, Hoffmann, Kirmse, Klamberg, Kuhn, Luck, Maier, Möbius, Nöth, Perst, Reetz, Reichardt, Schäfer, Scheele, Schmid, Schmidt, Schweig, Stork, Stuke, Trost, Weyer.
in Cambridge:
Corey, W.v.E. Doering, Kishi, Knowles, Westheimer.

LEBENSLAUF

Am 30. Mai 1948 wurde ich, Wilhelm Ulrich Schäfer, als dritter von vier Söhnen des Bankdirektors Karl Schäfer und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Weber in Gelsenkirchen-Buer geboren. Ich besuchte von 1954 bis 1958 die Volksschulen in Ahlen und Münster und anschließend bis 1966 die Gymnasien in Münster, Krefeld, Rheinhausen und Witten. Dort legte ich auch am 2. November 1966 die Reifeprüfung ab. Nach meinem Wehrdienst von 1967 bis 1969 studierte ich ein Semester Mathematik und Physik in Marburg. Im Wintersemester 1969 begann ich mein Chemie-Studium an der Philipps-Universität in Marburg, bestand nach vier Semestern die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Mai 1973 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Die Diplom-Arbeit fertigte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Günther Maier von Juni 1973 bis Juni 1974 am Fachbereich Chemie der Universität Marburg an.

Ich war vom Wintersemester 1971 bis Oktober 1976 Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes, die mir auch einen zehnmonatigen Studienaufenthalt an der Harvard-University in Cambridge, Massachusetts USA, im Anschluß an meine Diplomarbeit von Juli 1974 bis April 1975 ermöglichte. Im Fachbereich Chemie der Universität Marburg bin ich seit November 1976 als wissenschaftlicher Angestellter beschäftigt.

Im Oktober 1971 habe ich die Buchhändlerin Alexandra Eggers geheiratet; wir haben zwei Kinder.